物理学の廻廊

西島和彦監修

マクロな系と統計法則

和田　靖著

産業図書

はしがき

日常，身の周りにある物体の様子を眺め直してみよう．ふくらませた風船の中の空気，コップの中の水，金属の一片，それらいわゆるマクロな系がどういう状態にあるかを科学的に述べよといわれたら，まず運動状態を述べるであろう．たとえば金属片がどの方向にどれだけの早さで投げられているか，回転のしかたが早いか遅いかなどである．物理の言葉でいえばそれは力学的記述である．水の例でもコップの中で静止しているか，中心の周りに回転しているか，回転運動の早さはどのくらいかを答えるに違いない．これは流体力学的記述である．ところでそのような運動がない場合，つまり静止しているときでも，物体は多種多様な状態をとる．風船の例では，中に入っている空気の温度が変わると圧力も変わる．対応する現象は液体や固体にもある．このような熱的現象を整理し記述するのは熱力学の役目である．

熱的現象を記述するにはどれだけの変数が必要であるか．体積，圧力，温度だけで必要十分であるか．それともそれ以外の変数が必要であるか．あるいはそもそも圧力とか温度とかは何であるか．熱力学はまずこのような問に答えなければならない．その答がどんなものであるかは第1章で見ることにして，経験的に知られていることはこの変数はたかだか数個しかないということである．町角にある大気の状況を知らせる掲示板も，気温，気圧，風向，風速，湿度，不純物濃度といった数個の量の情報を知らせるだけで十分だとされている．これらはマクロな系に対するマクロな変数である．マクロな変数に対してたった三個の法則を前提としさえすれば熱力学の体系を建設することができる．その上この簡単な理論がいかに多くの実験結果を理解する枠組となってい

るかを知れば，それは一つの驚きとさえいってよい．

一方マクロな系もその構造を尋ねれば原子，分子，電子などの構成粒子の集まりである．それらの粒子の世界は力学法則が支配していて，粒子はその法則に従って運動している．このミクロの世界の変数の数は粒子総数に比例した大変大きな数である．同じ物体もマクロに見ると自由度はいくつもないのに，ミクロに見ると無限に近いくらい多い．この間の関係はどうなっているのであろうか．マクロな熱力学の三個の法則とミクロな力学法則とはどのように関連しているか．これはエルゴード問題と呼ばれるもので熱力学の正しさを保証する問題であり，統計力学の基礎を築く問題でもある．現在でも議論が続いている分野であるが，いろいろな考え方を分析していると複雑になるので，この本では最もわかり易いと思われる考え方に立って議論を一貫したものにした．エルゴード問題の論理を楽しんで頂ければ幸いである．

以上のようにマクロな世界とミクロな世界の関連が明らかになると，統計力学がいろいろな現象に応用される．その多彩なことは目を見張るばかりである．ここでは最も基礎的な例題をいくつかとり上げて議論する．この少数の例から，統計力学がいかに広い分野に応用されているか，どんなに面白い問題があるか，その成果の素晴らしさなどについて漠然とした感じだけでも得られれば成功である．

予備知識としては簡単な微積分を仮定する．偏微分や関数の級数展開なども用いるが，できるだけ説明をつけることにした．量子力学についても詳しい知識は必要ない．まずこの本を読んで，説明不足と思われたところだけ量子力学の本を参照されれば十分であろう．

この本を書く機会を与えて下さった上に貴重な助言をお寄せ下さった西島和彦教授，いろいろな問題で議論の相手となり，資料を教えて下さった小林俊一助教授，遅筆も厭わず最後まで激励して下さった産業図書の江面竹彦氏に感謝したい．

1980年8月

和　田　　靖

目　　次

第 1 章

熱力学の三法則

1-1 熱力学の第一法則

第一法則は高校の物理でも勉強したもので次のように述べられる．「物体が内部エネルギー U_1 の状態から U_2 の状態に変化したとき，その間に外からもらった熱量を Q，外からなされた仕事を R とすれば

$$U_2-U_1=R+Q$$

の関係がある．

この法則の発見者は Julius Robert Mayer というドイツ人の医者である[1),2)]．1840年，27歳であった彼は Rotterdam から船医として船に乗り，Indonesia へ航海した．Lavoisier の書いた化学の本を持ち込んで暇なときに読んでいったが，その中に「動物の熱は食物が体内で燃えるために生ずる」という文章があって，感心したという．Indonesia にさしかかった頃，船員が28人熱病にかかった．当時の手当てのしかたは瀉血をすることであった．それを

施したところ，出てきた静脈血が動脈血のように赤かった．Lavoisier の本によると環境が温かいときは燃焼は少なくてよい．そのとき静脈血の色が変わると書いてあった．暑い Indonesia へ来て酸素の消費量が少なくなったのに違いないという訳である．Mayer は議論を一歩進めた．食物の新陳代謝による熱は，二つの形に変わる．一つは周囲へ失われる熱でもう一つは人々がなす仕事である．つまり熱と仕事とはエネルギーの異なる現われ方なのだという考えである． Mayer は十分な設備もお金もなかったのでこの考えを実験的に確かめることはできなかったが，ともかく熱の仕事当量を計算して，Annalen der Physik und Chemie という有名な雑誌に論文を投稿した．ところが雑誌の方は，Mayer の考え方があまりに新しすぎるのに驚いて論文を掲載することを断わった．そのため Mayer の論文は1842年に他の無名な雑誌に発表された．

熱の仕事当量を測定した Joule の羽根車の実験は1840年にはじまり，その結果は1843年に発表されている[1]．それにもかかわらずこの重要な法則を学会に認めさせるのは1847年までかかり Helmholtz の努力に負うところが大きかった．第一法則発見の歴史は新しい考え方を多数の人々に受け入れてもらうまでにいかに多くの困難があるかを示している一つの例である．一方，法則がすべての人々に認められている現在では次のようなこともいえよう．Mayerの経験にせよ Joule の実験にせよ室温近くの温度領域でなされたものであるが，その結論である第一法則は温度の高低にかかわらず成り立つと信じられている．現在実験室で実験ができる低温の限界は $10^{-3}\,\mathrm{K}=1\,\mathrm{mK}$ であるが，第一法則はその限界をこえて，より低温でも成り立っていることを誰しも疑わない．人間の思考力のもつ大きな自由さを示しているともいえるし，一度ある考え方を受け入れると，それを疑うことを拒否する保守性の現われとも解釈できる．

話を進める前に第一法則をよりはっきりと定式化しておこう．高校の教科書の表現にある物質，内部エネルギー，状態，熱量などという言葉が何を意味するのか明らかにしておかなければならぬ．熱力学，統計力学が対象として考える「物質」の特徴は非常に大きなマクロな体系だということである．それが原子や分子の集まりであればその数は Avogadro 数 N_A の程度に大きい．N_A は

1モルあたりの分子数で

$$N_A=(6.02214\pm0.000015)\times10^{23}$$

である†．このように非常に大きな系，マクロな物質系，電磁場系などを熱力学的体系という．時としてある熱力学的体系の部分系にだけ注目する場合がある．部分系といってもそれは十分に大きくて，それ自身熱力学的体系でなければならぬ．このとき注目する部分系を除いた残りを外界という．外界は注目する部分系にくらべてずっと大きいのが普通である．外界と交渉をもたない系を孤立系という．また外界との間に物質の出入のない系を閉じた系といい，出入のある系を開いた系という．孤立系を放置しておくとやがてある終局的状態に落ちつくであろう．系を構成する各粒子は相変わらず烈しい運動をくりかえしているであろうが，温度とか圧力とかのマクロな変数は変化しなくなるであろ

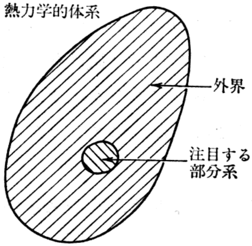


図 1-1　注目する部分系と外界
注目する部分系とは実験の試料であり，外界とはその周囲の環境である．

---

† Avogadro 数の決め方[3]——結晶の単位胞の体積 v を X 線を用いて測る．密度 ρ，単位胞中のモル数 f，分子量 M から

$$Mf/\rho v=N_A$$

で N_A が求まるが実際には難しいことがある．ρ は g/cm^3 を単位として測るが v は X 線の方で用いる x-単位で測られる．x-単位は岩塩の格子定数を 2814.00 xu として定義され 1 xu≈10^{-11} cm である．これを cm に変える比例定数を Λ とすると上式は

$$Mf/\rho v=N_A\Lambda^3$$

となる．Λ を求めるために電子を電位差 V で加速してから物質に衝突させ，それから生じた連続 X 線の短波長極限 λ_m を測る．量子論によれば

$$\lambda_m V=hc/e\Lambda$$

の関係があるので，これから Λ が決まる．1967 年に超伝導の Josephson 効果を用いて h/e の値が測定し直され[4]，その結果 Avogadro 数も変更された．変更される前の値は

$$N_A=(6.02252\pm0.000015)\times10^{23}$$

であった．

う．その状態を孤立系の平衡状態という．ある熱力学的体系が全体として平衡状態になくても，それをいくつかのマクロな部分系に分けてみたとき，その部分部分がおのおの平衡状態にあり，その部分部分で温度，圧力のようなマクロな変数の値を定めることができる場合があるだろう．そのとき系はある熱力学的状態にあるという．熱力学的状態を指定できない例の一つはヒステリシスのある場合である．よく知られた強磁性体の磁気ヒステリシス曲線を図 1-2 に示す．横軸は磁性体にかけた磁場の強さ H，縦軸は磁性体の磁束密度 B である．はじめ磁気を帯びていなかった強磁性体も磁場を強めていくと曲線 OA に沿って磁化される．磁化はある値で飽和する．それから磁場を弱めると，もとの経路をたどらず曲線 AB に沿って減る．磁場を零にしても OB だけの磁化が残る．更に磁場の方向を逆転すると C ではじめて磁束密度が零になり，次に逆向きの磁化が D で飽和する．そこでまた磁場を弱くすると新しい道筋 DEF を通って変化する．この図から明らかなように温度，圧力，磁場を変数にとりそれぞれの値を定めただけでは磁性体の熱力学的状態を指定できない．過去にどのような道筋を通ってきたかによって磁化の強さが異なるからである．このままでは熱力学は使えないのでヒステリシスのあるときには注意する必要がある．

体系がある熱力学的状態にあるとき，その系をいくつかの均質な部分に分け

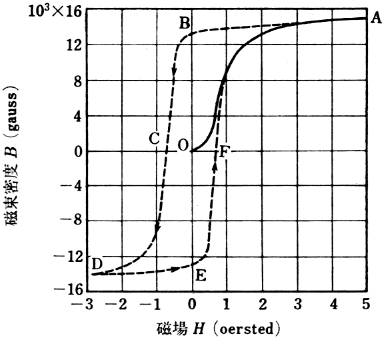


図 1-2 強磁性体のヒステリシス
鉄の例．温度，圧力，磁場の強さを定めただけでは熱力学的状態を指定できないことを示す[5]．

ることができればその各部分を相という．たとえば，重力場の中の気体は密度の異なる沢山の相の集まりである．異なる二つの時刻に系の熱力学的状態が異なっていたら，この時刻の間に熱力学的過程が起こったという．過程の間に系がとる状態は熱力学的状態のみとは限らない．二種類の気体を混合する場合のように，過程の途中で部分系の平衡状態がないこともある．体系の温度，圧力のようなマクロな変数に無限小の変化しかないような過程を無限小過程という．

次に体系を隔てる壁の概念を整理しよう．ある体系を壁で囲まれた空間の中へ閉じこめて系は平衡状態に達したとする．この系を変化させるための手段として，壁を動かすか，外からかかっている電場，磁場のような長距離作用をもつ力を変化させるかの二つしかないとき，この壁を断熱壁という．理想的な魔法瓶がこの例である．断熱壁で囲まれている体系の中に起こる過程を断熱過程という．断熱的でない壁をはさんで二つの系を接触させて放置すると二つの系全体として孤立系の平衡状態に落ちつく．このとき二つの系は熱平衡にあるという．二つの系がそれぞれ第三の系と熱平衡にあれば，その二つの系は互いに熱平衡にあり，同じ温度をもつという．これが最も広い意味での温度の定義である．上の例としては二つの系というのが二人の病人で第三の系が体温計の場合を考える．第一の病人に体温計を接して水銀が平衡状態に達して動かなくなるまで待ち，次にその体温計を第二の病人に接して水銀が動かなければ†，二人の病人は同じ温度をもつといえる訳である．

ここで熱力学の第一法則を三つの形に述べることにしよう．第一の形は体系のエネルギーの定義の形にまとめられる．

断熱壁で囲まれた系を熱力学的状態 A から B へ変化させるために必要な仕事 R は，途中の変化のしかたには無関係に

$$R=E(\mathrm{B})-E(\mathrm{A}) \tag{1-1}$$

の形に与えられる．$E(\mathrm{A})$，$E(\mathrm{B})$ は熱力学的状態さえ指定されれば決まる量で，系の A，B におけるエネルギーと呼ばれる．このように，熱力学的状態さえ指定されれば決まる量を状態量という．E のうちから，体系全体の重力

† 普通の体温計は冷やしても水銀が縮まらない構造になっているが，ここではその余分な構造を除いた寒暖計のようなものを，かりに考える．

など外場によるポテンシャルエネルギーとか，全体としての運動の運動エネルギーとかの力学的部分をさしひいたものを内部エネルギーと呼び U で表わす．

このようにエネルギー E が定義されれば，これを用いて熱量を定義できる．閉じた系で A→B への過程があり，そのとき系に対してなされた仕事を R とすると

$$Q \equiv E(\mathrm{B})-E(\mathrm{A})-R \tag{1-2}$$

を系が吸収した熱量という．本章の最初にあげた高校の教科書の第一法則はこの形のものである．

開いた系で A→B への過程があり，そのとき系に対してなされた仕事を R とし，系が吸収した熱量を Q とすると

$$Z \equiv E(\mathrm{B})-E(\mathrm{A})-R-Q \tag{1-3}$$

は，系へ物質が出入したためのエネルギーの増加分である．

熱力学の第一法則は第一種永久機関が存在しないという結論を与える．第一種永久機関とは，外から何のエネルギーも補給しないで，いくらでも仕事をする機械である．いくらでも仕事をするには，熱力学的体系である永久機関の状態は，ある時間の後出発点の状態 A に帰ってくる必要がある．するとそのとき

$$R+Q+Z=0 \tag{1-4}$$

となり，それまでに機関がなした仕事 $-R$ は $Q+Z$ にひとしい．機関が永久に仕事をするためには代償として $Q+Z$ の補給が必要なのである． このようにはじめと終りで体系の状態がひとしくなる過程をサイクルという．このとき外界の状態は変わってもよい．

熱力学第一法則は熱と仕事が本質的に同じものであることをいっているが，そこで大切なのは“仕事はすべて熱に変えることができる”という可能性を示唆している点である．これはいつでも可能なのではなくて次の二つの場合に実現する．その一つはある閉じた系がサイクル変化をするときで一サイクルごとに B=A となるから (1-2) より

$$R=-Q \qquad (\text{サイクル}) \tag{1-5}$$

となる．これは各サイクルで系に対してなされた仕事がすべて熱となって外界

へ出てくることを示す．もう一つの場合は定常状態の場合である．つまり系の熱力学的状態が変わらない場合で，いつも B=A であるから (1-2) は

$$R=-Q \quad (\text{定常状態}) \tag{1-6}$$

を与える．第二の場合の例としては電熱器がある．ニクロム線に電流を通じると Joule 熱が発生するが，はじめはその熱の大部分はニクロム線自体を温めるために使われる．やがてニクロム線が赤熱するようになると線自体の温度上昇は止まって一定温度を保つようになり定常状態になる．それからは電流がする仕事はすべて熱として外界へ放出される．"仕事はすべて熱に変えることができる"というのは以上のような事を意味するのである．

Joule の羽根車の実験は上の結論を用いて熱の仕事当量を実験的に決めたものである．容器に水を入れその中に羽根車を入れる．水が全体として回転しないようにスクリーンを入れておく．羽根車の軸に巻きついているひもの他の端がおもりに結びついていて，おもりの下りる仕事で羽根車が回り，それが水の温度上昇に結びつく． こうして水 1 g を 1°C 上げるための熱量 1 cal の仕事当量を測定した．ただし第一法則が確立した現在ではカロリーの単位の方が

$$1\,\mathrm{cal}=4.1840\,\mathrm{joules} \tag{1-7}$$

という関係で定められている†．

1-2 熱力学の第二法則

1887 年 Planck は無限小過程を三つに分類した[6]．一つは平衡状態の方へ向かって進行するもので，自然な過程と名付ける．これは自然界に実際に起こる過程である．第二は平衡状態と逆の方へ向かって進行するもので，不自然な過程という．不自然な過程は名の通り自然界では実際上起こらない．この二つの過程の間にあるものを可逆過程という．この名の由来はマクロな条件を無限小変化させることによって，どちら向きの過程も自然な過程になしうることからついた．明らかに可逆な過程は熱平衡状態の周りでのみ起こる．また平衡状態の周りで起こる無限小変化はすべて可逆である．なぜならそれが自然であるとすれば平衡状態へ向かって変化しなければならないが，系は既に平衡状態にあ

† International Union of Physics 1948. 詳しくは "理科年表" を参照.

るので自然な過程ではありえない．また不自然でもありえない．もし不自然だとしたら逆向きの無限小変化が自然になってしまうからである．

Planck の分類は自然界が時間の過去と未来を区別できることを示している．時間が過去から未来へ経過するにつれて，熱力学的系は必ず平衡状態へ近づくように変化する．その変化を映画に撮影したとすれば，我々はフィルムのどの端が過去であり，どの端が未来であるかを見分けることができる．どちらが平衡状態により近いかを見つけ出せばよいのである．ところで我々のマクロな系をミクロな立場から見ると，非常に多数の粒子が力学の法則に従って複雑な運動をしている．いかに大きな複雑な系であっても，その運動法則は可逆である．したがってそのミクロな運動を撮影し，そのフィルムを逆回しに映写したとき画面に現われるミクロな運動は，もとのミクロな運動と等価に実現する．このようにミクロな世界で可逆であるものがなぜマクロな世界で可逆にならないのであろうか．

前節で熱力学的状態を指定するのに温度，圧力とか外からかけた場の強さとかいくつかの変数の値を決めればよいと考えた．これらはマクロな変数であり，我々は経験上ヒステリシスさえなければそれで十分であることを知っている．つまり一つの試料についてある性質を測定するとき，マクロな変数がひとしい値をとる状態で測ると測定値はいつも同じになるのである．ミクロな運動のときにあった数多くの自由度はマクロな世界では姿を消し有限個のマクロな変数の変化に間接的に影響するだけである．このようにマクロな変数の数はもとの自由度にくらべて極端に少ないので，現象の記述は必然的に確率論的，統計的になる．この確率論的な意味で自然な過程と不自然な過程が起こる比率は極めて大きく異なるのである．

第一法則によると仕事はすべて熱に変えることができる．それでは熱はすべて仕事に変えることができるか． これが 1824 年 Carnot の提起した問題であった[1),7)]． 蒸気機関を見ていると熱を仕事に変えるときにエンジンを暖めたり空気を暖めたり摩擦熱を生じたり等々のいろいろな損失があるが，かりにこのような損失が全くない理想的なエンジンがあったら熱は全部仕事になりうるであろうか．可能性をいろいろと検討した結果彼の得た結論は否定的であった．“熱を完全に仕事に変えることは不可能である．熱は高温の所から低温の所へ

流れ落ち，その差で仕事をする．”というのが結論であった．第一法則を考慮すればこの結論は次のように解釈されるべきである．熱機関は高温の物体と接して熱を得，その一部を低温の物体に渡してその差を仕事とする．低温の物体に渡す熱を零とすることはできない．

この結論は第二種永久機関が存在しないことを示している．第二種永久機関とは外界より熱を吸収するだけでこれを全部仕事に変えることをくりかえし行なう熱機関のことである．

第二種の永久機関が存在しないのなら次には最も効率のよい熱機関はどんなものであろうかという問題を生ずる．この場合の効率とは高温側で得た熱量と，それが仕事になった部分の割合である．第二種の永久機関が存在するとすればその効率は1であった筈である．この機関が永久運動をするために，それは熱力学的体系としてサイクル変化をすればよい．その一サイクルの効率を最も高めるにはサイクルを構成する熱力学的過程がすべて可逆であることが必要である．もしそうでないならどこかに自然な過程があって，それ以外の過程は全体として自然な過程に対する逆過程となっている．その逆過程を熱機関は外界からの援助によって達成するが，このことは熱機関が外界に対してなす仕事を小さくし効率を低めることを意味する．

このように効率の高いサイクルでも，“低温の物体に渡す熱を零とすることはできない”という Carnot の結論は成り立っている．この考え方を定式化したのは Clausius, Thomson, Maxwell であった．

熱機関が低温の物体に接して状態 A から B へ可逆な変化をしながら熱量 $-Q$ を渡すとする．ある状態量 S があって Q がその差

$$S(\mathrm{B})-S(\mathrm{A})\propto Q \tag{1-8}$$

に比例するとすれば，$S(\mathrm{A})$ と $S(\mathrm{B})$ がひとしくない限り Q は零にはならない．状態 A と B が異なれば，一般には $S(\mathrm{A})$ と $S(\mathrm{B})$ も異なるであろう．無限小な可逆過程に対しては (1-8) を

$$dS=Q/T \tag{1-9}$$

と書くことができる．$1/T$ は温度だけの正関数で，Q を完全微分にするための積分因子である†．

---

† 完全微分と積分因子の説明は付録Aを見よ．

熱の受渡しの過程が可逆でないときは (1-9) はどうなるであろうか．それには Carnot のもう一つの結論“熱は温度の高い所から低い所へ流れる”という熱の流れの向きについての結論がヒントになる．その結果

$$dS \begin{cases} >Q/T, & \text{自然な過程のとき} \\ =Q/T, & \text{可逆な過程のとき} \end{cases} \tag{1-10}$$

となることを後に示そう．このような性質をもつ量 S を Clausius はエントロピーと称した (1865年[1),7)])．Clausius の論文を見ると Q/T という量の重要さは Boyle-Charles の法則をみたす理想気体の例を議論していて見出したものであることがわかる．理想気体というのは熱力学的体系のうちの極めて特殊な例の一つにすぎない．そこで帰納された結論がすべての系のあらゆる状態に適用しうるというのは驚いてよい事実であろう．

さて以上をまとめて熱力学第二法則を次のように定式化しよう．

任意の熱力学的体系に対し次の三つの性質をもつ量 S を定義することができる．量 S をエントロピーと名付ける．

1. S は状態だけの関数の状態量である．
2. 全系のエントロピーは部分系のエントロピーの和である．
3. その変化は

$$dS = d_eS + d_iS \tag{1-11}$$

$$d_eS = Q/T$$

$$d_iS \begin{cases} >0, & \text{自然な過程のとき} \\ =0, & \text{可逆な過程のとき} \end{cases}$$

で与えられる．d_eS は外界との熱の受渡しによるもので，$1/T$ は温度だけによって決まる正の積分因子である．

第二法則については考えなければならない点が二つ残っている．一つは T が温度だけの関数であることを証明することであるし，もう一つは $d_iS>0$ の条件が熱の流れの向きを正しく与えているかどうか調べることである．

まず最初の問題を考えよう．(1) と (2) という二つの系が熱平衡にあり，全系 (1)+(2) は他から孤立しているとする．(1) と (2) とは前節に定義した意味で同じ温度をもっている．そこで無限小の熱量 Q を仮想的に (1) から (2) へ移したとしよう．これは全系 (1)+(2) の熱平衡状態の周りで

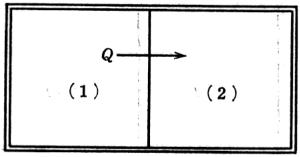


図 1-3 Tが温度だけの関数であることを示す思考実験

互いに平衡にある二つの系（1），（2）で，（1）から（2）へ無限小の熱量 Q を移す．$T^{(1)}$，$T^{(2)}$ はそれぞれ（1），（2）の系の T 関数．両系の温度がひとしければ $T^{(1)}=T^{(2)}$ となる．二重線は断熱壁，一本の実線は断熱的でない壁を表わす．

の無限小過程であるから可逆である．したがって全系のエントロピー S は，(1-11) より $dS=0$ となる．部分系（1），（2）にとってもこの過程は可逆であるから，そのエントロピー $S^{(1)}$，$S^{(2)}$ の変化は

$$dS^{(1)}=-Q/T^{(1)}, \qquad dS^{(2)}=Q/T^{(2)} \tag{1-12}$$

である．ところで全系のエントロピーは部分系のそれの和にひとしいから

$$\begin{aligned}0=dS&=dS^{(1)}+dS^{(2)}\\&=(1/T^{(2)}-1/T^{(1)})Q\end{aligned} \tag{1-13}$$

したがって $T^{(1)}=T^{(2)}$ となる．温度がひとしければ T がひとしいことから T は温度だけの関数であることがわかった．

温度というのはいままで定性的に定義された概念であったが，(1-11) で導入された T が温度だけで決まる量であるならば，T それ自体を温度として使うことができる[1)]．ただ $1/T$ は積分因子として定義されたので常数倍だけは不定である．その不定性は特定の熱平衡状態の温度を決めれば除ける．1954年の国際度量衡総会は氷と水と水蒸気の三相が共存する三重点の温度を273.16 K と定めた．これによる温度目盛を絶対温度という．この目盛では水の氷点は 273.15 K になる．

次に第二の問題を取り上げる．$d_iS>0$ の条件が熱の流れの向きを正しく与えるかどうかである．

図 1-4 に示したように（1）と（2）という二つの系がそれぞれ熱平衡に

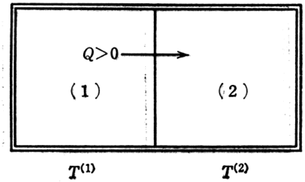


図 1-4　第二法則が熱の流れの向きを正しく与えることを示す思考実験

それぞれ平衡にある二つの系（1），（2）の温度を $T^{(1)}$, $T^{(2)}$ とする．無限小の正の熱量 Q を（1）から（2）へ移す．それが自然な過程であれば $T^{(1)}>T^{(2)}$ が導ける．

あり $T^{(1)}$, $T^{(2)}$ という温度をもつ．いま正の無限小熱量 Q が（1）から（2）へ移動しそれが自然な過程であったとしよう．体系（1）にとっては熱平衡の周りの無限小過程であるからそれは可逆である．したがってそのエントロピー変化は

$$dS^{(1)}=d_eS^{(1)}=-Q/T^{(1)} \tag{1-14}$$

である．同じく体系（2）のエントロピー変化は

$$dS^{(2)}=d_eS^{(2)}=Q/T^{(2)} \tag{1-15}$$

で与えられる．全体系（1）+（2）は孤立系であるので外界との間に熱の受渡しはない．また全体系にとって上の過程は自然な過程であると仮定したから (1-11) より

$$dS=d_iS>0 \tag{1-16}$$

一方全系のエントロピーは部分系のエントロピーの和にひとしいから (1-14) と (1-15) より

$$dS=dS^{(1)}+dS^{(2)}=Q(1/T^{(2)}-1/T^{(1)}) \tag{1-17}$$

これに (1-16) をあてはめると $T^{(1)}$ の方が $T^{(2)}$ より大きいという結論を得る．ここで Q が正であるという条件を用いた．$d_iS>0$ という条件が熱が高温側から低温側へ流れるという流れの向きを正しく与えていることが示された．

1-3　熱力学変数と関数

熱力学に出てくるいろいろな量を二種類に大別する．一つは体系の規模に比例するもので他は規模には無関係に体系の性質の強度を表わすものである．前者は全体系に対する値が，それを構成するおのおのの相に対する値の和であるもので全質量，エネルギー E，内部エネルギー U，体積 V，エントロピー S などはその例である．一方後者は一つの相の中では同じ値をもち相の大きさに関係のないもので密度，温度，圧力などがその例である．前者を規模量†，後者を強度量†† と呼ぶことにしよう．

第一，第二法則をもっとわかりやすく書くために外界が体系に対してなした仕事 R の中味を考えよう．どのような手段で仕事がされたかによって R の式は異なる．昔から考えられたのは，いつも気体をモデルとして考慮していたために，体積変化による仕事であった．ある相の体積を微小量 dV だけ変えると，その相に対して

$$R=-PdV \tag{1-18}$$

の仕事がなされるとき，P をその相の圧力という．体積を圧縮したとき系に対して正の仕事がなされる．圧縮のときは $dV<0$ であるから，(1-18) のように定義しておけば圧力 P は正になる．

開いた系での過程に対し (1-3) で定義した物質の出入によるエネルギーの増加分 Z を，物質の出入が無限小である場合に考える．出入する粒子，原子，分子，電子などの種類を添字 i で区別し，考えている相の中の i 粒子の総数を N_i と書く．出入によるその変化は dN_i で表わされる．かりに無限小過程の間に粒子は系に入ってくるばかりで出ていったものはないとすると

$$Z=\sum_i \mu_i^{(e)}dN_i \tag{1-19}$$

と表わされる．この係数 $\mu_i^{(e)}$ を外界の i 粒子の化学ポテンシャルという．逆に粒子は系から出ていくばかりで，入ってくるものがないとすると

$$Z=\sum_i \mu_i dN_i \tag{1-20}$$

---

† extensive quantity，示量性状態量と訳されることもある．

†† intensive quantity，示強性状態量．

で，μ_i は考えている相での i 粒子の化学ポテンシャルである．(1-20) で dN_i はすべて負である．実際は (1-19) と (1-20) がいっしょに起こるが，後で示すように可逆過程では μ_i と $\mu_i^{(e)}$ とはひとしくなる．

エントロピー変化の式 (1-11) と (1-18)，(1-19)，(1-20) を，第一法則 (1-3) に代入すれば，可逆過程に対して

$$dU=TdS-PdV+\sum_i \mu_i dN_i \tag{1-21}$$

を得る．ただしこの可逆過程で力学的エネルギーは変化せず，内部エネルギー U だけが変化するとした．(1-21) は内部エネルギーがエントロピー，体積，粒子数の関数であることを示す．そして温度，圧力，化学ポテンシャルは偏微分を用いて

$$T=\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{VN_i}, \qquad P=-\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{SN_i}, \qquad \mu_i=\left.\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{SVN_j} \tag{1-22}$$

で与えられる†．半括弧の外の量は微分のとき一定に保たれるもので，μ_i を計算するときは N_i 以外の粒子数 N_j は一定とする．

場合によってはエントロピー，体積以外の量を独立変数にとった方がよい場合があるだろう．そのために次の三つの熱力学関数を導入する．

$W=U+PV$,　　熱関数 (heat function)　　(1-23)

$F=U-TS$,　　自由エネルギー (Helmholtz free energy)　　(1-24)

$\Phi=U-TS+PV$,　　熱力学ポテンシャル (Gibbs function).　　(1-25)

U も含めてこの四つの熱力学関数はみな規模量である．(1-21) を用いると可逆過程での変化として

$$dW=TdS+VdP+\sum_i \mu_i dN_i, \qquad dF=-SdT-PdV+\sum_i \mu_i dN_i,$$
$$d\Phi=-SdT+VdP+\sum_i \mu_i dN_i \tag{1-26}$$

を得る．独立変数をあらわに記すと

$$U=U(S,V,N_i), \qquad W=W(S,P,N_i),$$
$$F=F(T,V,N_i), \qquad \Phi=\Phi(T,P,N_i) \tag{1-27}$$

となる．

熱力学の理論的骨組みは，少し極端ないい方をすれば，(1-21) から (1-27)

† 偏微分の説明は付録A．

までの式だけでしかない．そこでこれらの関係式を記憶しておくと大変便利である．そのために Guggenheim の教科書[8]にある記憶法を少し改良したものを紹介しよう．

熱力学関数は人によっていろいろな記号で表わされてきたが，内部エネルギ

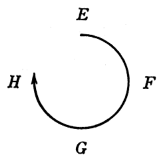


図 1-5　基本になる関係式の記憶法（1）
EFGH をアルファベット順に時計の針の周る向きにならべる．*E* は内部エネルギー，*F* は自由エネルギー (Free energy)，*G* は熱力学ポテンシャル (Gibbs の関数)，*H* は熱関数 (Heat function).

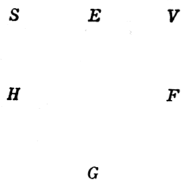


図 1-6　基本になる関係式の記憶法（2）
「ラッキー SEVen」と唱えれば，エントロピー S と体積 V の場所がわかる．

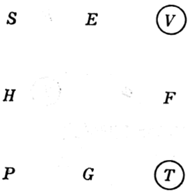


図 1-7　基本になる関係式の記憶法（3）
S に共役な T，V に共役な P をそれぞれ中心対称の場所へ書き，右側の V と T を円でかこむ．これで完成．

ーを E，自由エネルギーを F，熱力学ポテンシャルを Gibbs の関数だというので G，熱関数を heat function だというので H と表わすと，ちょうどアルファベッド順になるので便利である．その順序に四つの記号を図 1-5 のように時計の針の周る向きに配列する．残った四つの角に変数の S，V，P，T を入れるのであるが，その入れ方を思い出すには“ラッキー SEVen”と唱えればよい．直ちに図 1-6 を得る．あとは S と V に共役な T と P をそれぞれ中心対称な位置に入れてから，右側の変数 V と T だけを丸で囲む．出来上りは図 1-7 である．

このように図 1-7 は非常に覚えやすい形をしている．残念ながら後に電場や磁場を考えに入れるときに E と H をその記号として使うので熱力学関数の記号として U，W，Φ を用いざるをえない．そこで図 1-7 の代りに，少し覚え難い図 1-8 を用いる訳である．図 1-7 を覚えてしまえば図 1-8 に書き直すのは容易であろう．

この図はどのように使うかを説明しよう．まずそれぞれの熱力学関数は，その両側の二変数の関数である．(1-27) が得られることがすぐわかる．更に熱力学関数を，その両側の変数のうちの一つで微分すると，その変数と中心対称の位置にある量を与える．ただし丸のついた変数で微分したときは前にマイナスの符号をつける．これによって (1-22) のはじめの二式が得られる．また (1-26) から導ける式

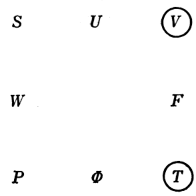


図 1-8　基本になる関係式の記憶法（4）

図 1-7 をこの本での記号に従って書き直した．U；内部エネルギー，F；自由エネルギー，Φ；熱力学ポテンシャル，W；熱関数．各辺の中央にある量は，その両側の二変数を自然な変数とする．そのうちの一つで微分すると，微分した変数と中心対称の位置にある量を与える．ただし円で囲まれた変数で微分したときはマイナスの符号をつける．

$$S=-\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{VN_i}=-\left.\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{PN_i} \tag{1-28}$$

なども得られる．(1-28) の二つの式で微分をするときに一定に保つ量が異なることに注意する必要がある．

熱力学関数はどれか一つがその二つの変数の関数として求まれば十分である．他の関数はすべて計算することができる．たとえば自由エネルギー F が $F=F(T,V,N_i)$ で与えられたとすると

$$\begin{aligned} &U=F+TS=F-T\partial F/\partial T)_{VN_i}, \\ &W=F+TS+PV=F-T\partial F/\partial T)_{VN_i}-V\partial F/\partial V)_{TN_i}, \\ &\Phi=F+PV=F-V\partial F/\partial V)_{TN_i} \end{aligned} \tag{1-29}$$

となる．

ここで熱力学ポテンシャル Φ と化学ポテンシャル μ_i が密接な関係にあることを示そう．図 1-9 にあるように，はじめ何もなかった容器の中へ外界から T, P, μ_i を一定に保ったまま物質を注入して考えている体系を作る．すると (1-26) から

$$\Phi=\int\sum_i \mu_i dN_i=\sum_i \mu_i N_i \tag{1-30}$$

が得られる．Φ だけが特にこの性質をもつのは，その変数が T, P という強度量だからである．

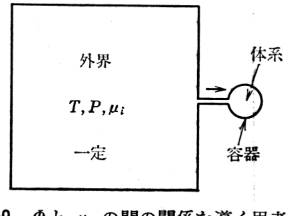


図 1-9　Φ と μ_i の間の関係を導く思考実験

風船をガスボンベでふくらませるように T, P, μ_i 一定の外界から容器に物質を注入して，体系を作る．変数が全部強度量であることが大切である．

1-4　平衡への条件

四種類の熱力学関数を導入した御利益を次に説明する．次の四つの熱力学的過程を考えて，その過程の進む方向が何によって指定されるかを見てみよう．四つの変数 S，V，T，P のうち独立にとりうるのはいつも二つであることを注意する．

a）　定積断熱過程

これは固定した断熱壁の中の孤立系での過程である．第一法則によれば系の内部エネルギー U は変わらない． 第二法則によればエントロピーは d_iS の分だけ増加する．したがって定積断熱過程は

$$dU=dV=0,\qquad dS\geqq 0\ \ (\text{等号は可逆な過程のとき}) \tag{1-31}$$

で表わされる．これは U と V が一定値をとるような過程はエントロピー S が増加する方向に進行することを意味する． 変数のとり方を変えて S と V が一定値をとるような過程を考えるとその方向は何で与えられるだろうか．体積 V を一定として U を S の関数とすると図 1-10 が描けよう．太い実線は平衡状態での値である．それが右上りなのは (1-22) の関係で温度 T が正であるためで，この実線より左側の斜線を引いた部分が実際に実現する．U

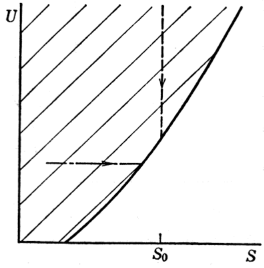


図 1-10　U と S の関係（V 一定）
熱平衡状態は太い実線で表わされる．温度が正であるからこの実線は右上りになる．U 一定で S が増加する定積断熱過程は一点鎖線で示される．実現する状態は斜線の部分だけである．点線は S が一定の過程で，U が最小の向きに起こることがわかる．

が一定のとき S が増加する方向に過程が進み，平衡状態で終了するという結論からそれがわかる．S が一定値 S_0 をとるような過程は点線に沿って起こる．それは平衡状態の方向へ向かって起こるから下向きである．つまり $dU\leq 0$ で最終状態は内部エネルギー最小の条件をみたす．

$$dS=dV=0 \text{ のとき } dU\leq 0. \tag{1-32}$$

b） 定圧断熱過程

圧力一定の過程であるので $dP=0$ である．第一法則によって

$$dU=R=-PdV=-d(PV) \tag{1-33}$$

となるから

$$dW=d(U+PV)=0 \tag{1-34}$$

が導かれる．したがって定圧断熱過程は

$$dW=dP=0, \qquad dS\geq 0 \tag{1-35}$$

で表わされる．a）と同じ議論をくりかえせば（1-35）から

$$dS=dP=0 \text{ のとき } dW\leq 0 \tag{1-36}$$

となり平衡状態では U でなく熱関数 W が最小になる．

c） 等温定積過程

温度と体積が一定の過程なので $dT=dV=0$，したがって（1-18）から $R=0$ である．第一法則と第二法則より

$$TdS=d(TS)\geq Q=dU=dF+d(TS) \tag{1-37}$$

となる．ここで（1-24）を使った．不等式の両辺から $d(TS)$ を消去すれば $dF\leq 0$ を得る．したがって等温定積過程は

$$dT=dV=0 \quad \text{のとき} \quad dF\leq 0 \tag{1-38}$$

で表わされ平衡状態では自由エネルギー F が最小になる．

d） 等温定圧過程

（1-37）を等温過程に拡張すれば

$$TdS=d(TS)\geq Q=dU-R=dF+d(TS)-R \tag{1-39}$$

となりこれから

$$R\geq dF \tag{1-40}$$

を得る．定圧過程では $dP=0$ より

$$R=-PdV=-d(PV)=d(F-\Phi)\geq dF \tag{1-41}$$

となる．最後の不等式は（1-40）である．これから $d\Phi\leq 0$ を得る．したがって等温定圧過程は

$$dT=dP=0 \text{ のとき } d\Phi\leq 0 \tag{1-42}$$

で表わされ平衡状態では熱力学ポテンシャル Φ が最小になる．

以上でなぜ四種類の熱力学関数を導入する必要があったかが明らかになった．図1-8に戻ると，S，V，T，P のうち二つの変数を一定にするような過程は，その二つの変数の間にはさまれた関数を小さくする向きに起こるのである．ただし互いに対角線の位置にある二つの変数を同時に一定に保つ過程は考えない．

1-5　電場と磁場

（1-18）では外界が体系になす仕事として系の体積変化によるものだけを考えた．しかしその他のいろいろな手段を通じて仕事を与えることができる．中でも重要なのは外から電場や磁場をかける場合である．電場をかける例としてコンデンサー中の誘電体がある．簡単のために非常に大きな平行板コンデンサーを考えてそれを充電するための仕事を計算する．コンデンサーは大きいとしたから端があることによる効果は考えなくともよい．電極間の電位差が φ であるとき dq だけの電荷を更に充電するための仕事 R' は†

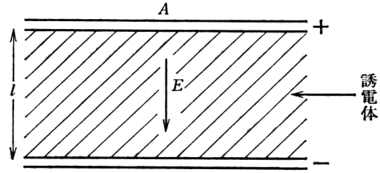


図 1-11　誘電体に対する電場の効果——平行板コンデンサーの充電

誘電体をはさんだ大きな平行板コンデンサーを充電するための仕事を計算する．l は電極の間隔，A は電極の面積，E は電場．

† 電磁気の単位系は CGS Gauss 単位系を使用する．

$$R'=\varphi dq=lEdq=lEA\,dD/4\pi=VE\,dD/4\pi \tag{1-43}$$

で与えられる．l は電極の間隔，A は電極の面積で V はコンデンサー内の誘電体の体積である．E は電場，D は電束密度で，電場と分極 P との間に

$$D=E+4\pi P \tag{1-44}$$

の関係がある．(1-43) では電磁気学でよく知られた Gauss の定理

$$\iint D_n dS=4\pi q \tag{1-45}$$

を dD と dq に対して用いて得られる結果を使った．dD は E の方向を向いた一定のベクトルである．(1-44) を (1-43) に代入すれば

$$R'=VE((dE/4\pi)+dP) \tag{1-46}$$

を得る．右辺の第一項は真空での電場エネルギー $VE^2/8\pi$ の変化であって，コンデンサー内に誘電体が存在しなくても必要な項である．したがってこれは誘電体に対してなされた仕事 R の中には含まれない．結局 R は全分極 $I_p\equiv VP$ によって

$$R=EdI_p \tag{1-47}$$

と表わされる．

次に磁性体に磁場をかけるときの仕事を考えよう．反磁場の効果を無視できるように試料は細長い円柱形をしていて，その軸方向に平行に磁場をかけるとする．たとえば図 1-12 のような場合で，大きな永久磁石が x 軸方向に向いている．x 軸上の磁場は軸に平行で強さは x だけの関数である．それを $H(x)$ で表わそう．円柱形の試料を x 軸に平行に $x=-\infty$ におく．そこでは $H(x)$ は零である．試料をゆっくりと永久磁石に近づけると，次第に磁場が強くなって磁化される．永久磁石が大きくて試料が近づいてくるために変化する効果は無視できるとしよう．試料が x という位置にあったとき試料に対して引力 $I(x)dH/dx$ が働く．ここで $I(x)$ は x にある試料の磁気能率である．これは試料が磁化されて長さ l の小さな棒磁石になり N 極に磁荷 q，S 極に $-q$

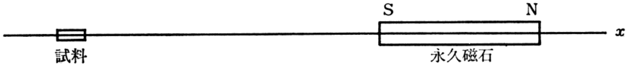


図 1-12　磁性体試料の磁化

はじめ $x=-\infty$ にあった試料をゆっくりと永久磁石へ近づけることによって磁化する．試料が近づいてきたことによる影響は無視できるほど永久磁石は十分大きい．

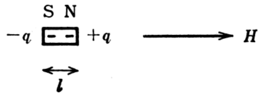


図 1-13 試料に働く力の計算

磁化された試料は小さな棒磁石になる．その長さを l とする．N 極は点 x にあって正磁荷 q をもつ．S 極は $x-l$ にあって負磁荷 $-q$ をもつ．この二つの磁荷に磁場 H が及ぼす力の和を求めればよい．試料の磁気能率は $I(x)=ql$ で与えられる．

があると考えればよい．x 軸の正方向に磁場 H がかかっているので試料には同じ向きに力

$$qH(x)-qH(x-l)\simeq ql\frac{dH}{dx}=I\frac{dH}{dx} \tag{1-48}$$

が働く．試料をゆっくりと動かすためには外から逆向きの力

$$F=-I(x)\frac{dH}{dx} \tag{1-49}$$

を加えなければならない．試料を $x=a$ までもってくるためにこの力は

$$R'=\int_{-\infty}^{a}Fdx=-\int_{-\infty}^{a}I(x)\frac{dH}{dx}dx=-\int_{0}^{H(a)}IdH \tag{1-50}$$

の仕事をする．実はこの中には磁化のための仕事と二つの物体を近づけるための仕事と両方ふくまれている．磁化のための仕事だけを求めるには，磁化の強さを仮想的に保ちながら試料を $-\infty$ までもち去るための仕事を加えればよい．その仕事は

$$R''=-\int_{a}^{-\infty}I(a)\frac{dH}{dx}dx=I(a)H(a) \tag{1-51}$$

であるので磁化のための仕事は

$$R=R'+R''=I(a)H(a)-\int_{0}^{H(a)}IdH=\int_{0}^{I(a)}HdI \tag{1-52}$$

となる．(1-52) の変形には部分積分を使った．磁化を無限小だけ増すための仕事としては

$$R=HdI \tag{1-53}$$

を得る．

電場磁場のなす仕事 (1-47), (1-53) のあるときは内部エネルギー U の変

化は (1-21) の代りに

$$dU = TdS - PdV + EdI_p + HdI + \sum_i \mu_i dN_i \tag{1-54}$$

と書ける．ここで変数は全分極 I_p と全磁化 I の規模量である．たとえば I の代りに磁場 H を変数にとりたいときは新しい熱力学関数 $U' \equiv U - HI$ を導入すればよい．この辺の事情は三つの熱力学関数 W, F, Φ を導入したときと同じであるのでこれ以上くりかえさない．

1-6　相の間の平衡

1-3 節で粒子の出入りのある開いた系で化学ポテンシャルを定義した．粒子の出入が可逆であるときに系の化学ポテンシャルは外界のそれにひとしくなることを示そう．

図 1-14 で（1）相は考えている系，（2）相はそれに接する系または外界である．二つの系は i 種粒子を少しずつ通す膜のようなもので隔てられている．温度は共通で（1），（2）それぞれは熱平衡にあるとする．i 種粒子をほんの少し dN_i 個だけ（1）から（2）へ移したとする．これは（1）相としては可逆な過程で（1）相の自由エネルギーの変化は (1-26) より

$$dF^{(1)} = -P^{(1)}dV^{(1)} - \mu_i^{(1)}dN_i, \qquad dN_i > 0 \tag{1-55}$$

である．（1）の添字をつけた量はみな（1）相のものである．温度は一定と

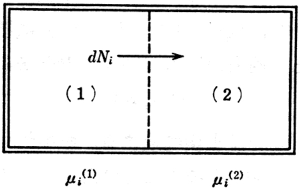


図 1-14　粒子の移動と化学ポテンシャルの関係を得るための思考実験

i 種粒子を通す膜を通じて（1）相から（2）相へ dN_i 個の粒子を移す．$\mu_i^{(1)}$，$\mu_i^{(2)}$ はそれぞれ（1），（2）の相での i 粒子の化学ポテンシャル．粒子は化学ポテンシャルの高い方から低い方へ移動する．平衡のときは，すべての種類の化学ポテンシャルはひとしい．点線は粒子を通す膜を表わす．

したので $dT=0$ とおいた．（2）相へ入った i 粒子は他の粒子と作用して平衡に達するが，その状態での化学ポテンシャルは $\mu_i^{(2)}$ になる．もともと（2）相に存在した i 種粒子の化学ポテンシャルと同じ値になって平衡に達する．dN_i は無限小量なのでその増加による $\mu_i^{(2)}$ の変化は無視できるのである．上の過程は（2）相にとっても可逆であるから（1-55）に対応して

$$dF^{(2)}=-P^{(2)}dV^{(2)}+\mu_i^{(2)}dN_i \tag{1-56}$$

を得る．全体系（1）+（2）に対し上の過程が自然であるとすると，（1-40）を用いて

$$\begin{aligned} dF=dF^{(1)}+dF^{(2)}&=-P^{(1)}dV^{(1)}-P^{(2)}dV^{(2)}+(\mu_i^{(2)}-\mu_i^{(1)})dN_i \\ &=R+(\mu_i^{(2)}-\mu_i^{(1)})dN_i\leq R \end{aligned} \tag{1-57}$$

となる．ここで $R=-P^{(1)}dV^{(1)}-P^{(2)}dV^{(2)}$ である．$dN_i>0$ であったことを考えると（1-57）は

$$\mu_i^{(1)}\geq\mu_i^{(2)} \tag{1-58}$$

を与え，粒子は化学ポテンシャルの高い方から低い方へ移ることがわかる．全系としての平衡条件つまり過程が可逆であるためには（1-58）の等号が成立して

$$\mu_i^{(1)}=\mu_i^{(2)} \tag{1-59}$$

と化学ポテンシャルがすべての種類の粒子に対してそれぞれひとしければよい．

二相の間の圧力の釣合いの問題も同じように議論できる．体積一定の容器の中に動く仕切り壁を入れて，両側（（1）と（2））に圧力の異なる気体を入れ，温度を一定にすると，両方の圧力 $P^{(1)}$ と $P^{(2)}$ が

$$P^{(1)}=P^{(2)} \tag{1-60}$$

となるように仕切り壁が動いて平衡に達する．直観的には当り前のことであるが，熱力学の法則から（1-60）を導くことは読者に任すことにしよう．

1-7 安定条件

1-4 節で導いた平衡条件は我々が実際に測定する物理量に対して一つの知識を与える．平衡条件をもう一度まとめると

S，V 一定のとき U 極小，　　S，P 一定のとき W 極小

T，V 一定のとき F 極小，　　T，P 一定のとき Φ 極小

であるが，この条件を磁場があるときに拡張して，たとえば Φ に対するものを

T，P，I 一定のとき Φ 極小

としてもよいであろう．この熱平衡状態が規模量の変数の仮想的変化に対して安定であるという条件を書き下ろしてみよう．

a）　S，V 一定のとき U 極小

平衡にある系の体積を図 1-15 にあるように仮想的に二つに等分する．エントロピーも半分の $S/2$ ずつになる．そこで左から右へ $\Delta S/2$ だけエントロピーを移したとする．すると全系は平衡状態からずれるので内部エネルギー U は極小値 $U(S)$ よりも増加する．$\Delta S/2$ だけエントロピーを移したときの内部エネルギーは

$$U\left(\frac{1}{2}(S+\Delta S)\right)+U\left(\frac{1}{2}(S-\Delta S)\right)=\frac{1}{2}\{U(S+\Delta S)+U(S-\Delta S)\}$$

$$\simeq U(S)+\frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V(\Delta S)^2>U(S) \tag{1-61}$$

となる．最初の変形は U も S も規模量であることを用いた．(1-61) から

$$\left.\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V=\left.\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V>0 \quad したがって \quad \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V>0 \tag{1-62}$$

が得られる．これから一モルあたりの定積比熱 c_V は

$$\lim\left.\frac{Q}{\Delta T}\right)_V=T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\equiv\frac{N}{N_A}c_V>0 \tag{1-63}$$

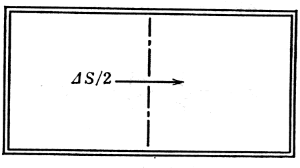


図 1-15　熱平衡状態の安定性を考えるための思考実験

体系を仮想的に二等分して，左半分から右半分へエントロピーを $\Delta S/2$ だけ移す．全体として平衡ではなくなるので U は増える．これから定積比熱 c_V が正でなければならないことが導ける．一点鎖線は二等分した仮想的境界．

で与えられるが，これは必ず正である．比熱を測るときは熱の出入を可逆過程になるようにして測定するから $d_iS=0$ である．

b）　S，V 一定のとき U 極小

今度は V の方を変える．仮想的に断熱壁で系を二分してその壁を少し移動したときに U が増加するという条件は (1-62) に対応して

$$\left.\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S > 0 \tag{1-64}$$

となる．これは系の断熱圧縮率 κ_S が

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S > 0 \tag{1-65}$$

と正であることを示し系の中を伝わる音の速さが

$$s = (\rho_m \kappa_S)^{-1/2} \tag{1-66}$$

で実数になることを保証している．ρ_m は質量密度である．

c）　S，P 一定のとき W 極小

規模量の変数は S しかないのでこの場合の安定条件は

$$\left.\frac{\partial^2 W}{\partial S^2}\right)_P = \left.\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P > 0 \tag{1-67}$$

となり，一モルあたりの定圧比熱 c_P が

$$c_P \equiv \frac{N_A}{N} T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P > 0 \tag{1-68}$$

と正になることを保証する．

d）　T，V 一定のとき F 極小

$$\left.\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0 \tag{1-69}$$

より等温圧縮率 κ_T が

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T > 0 \tag{1-70}$$

と正になる．

e）　T，P，I 一定のとき Φ 極小

(1-54) に対応する式を考えれば

$$\left.\frac{\partial^2 \Phi}{\partial I^2}\right)_{TP} = \left.\frac{\partial H}{\partial I}\right)_{TP} > 0 \tag{1-71}$$

を得てこれから

$$\kappa_{TP} \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_{TP} > 0 \tag{1-72}$$

となる.

(1-72) で H は外からかけた磁場なので κ_{TP} は磁化率そのものではない. 磁化率との関係は付録 K で考える.

1-8　熱力学の第三法則

19 世紀のはじめ頃から "Berthelot の最大仕事の原理" という経験則が知られていた. これは低温での発熱反応にのみ適用されるもので次のように述べられる. "温度と圧力が一定の条件の下で外からの助けなしに進行する化学反応のうち実際に起こるのは発熱量が最大のものである[9]." この経験則を熱力学で分析すると圧力が一定であるから

$$dW = TdS = Q \tag{1-73}$$

であり, Q は系が吸収した熱量であるから発熱量は $-Q$ になる. 全発熱量は

$$\text{全発熱量} = -\int TdS = -\int dW = W_i - W_f \tag{1-74}$$

ここで W_i, W_f は反応前後の熱関数の値である. 発熱量が最大の反応が実現するということは W_f が最小になることを意味する. 一方 1-4 節の一般論よりすれば, 温度と圧力が一定の場合は Φ が最小になる筈である. なぜ W 最小と Φ 最小が同じになるのかというのが Nernst のとり上げた問題であった.

(1-23) と (1-25) から $\Phi = W - TS$ という関係を得る. 考えている化学変化での量の変化を Δ をつけて表わせば温度は一定であるから $\Delta\Phi = \Delta W - T\Delta S$ となる. もし ΔS が $T=0$ で有限なら, 絶対零度に近づくにつれて $\Delta\Phi$ と ΔW はひとしくなる. しかし絶対零度に近くなくても Berthelot の原理が成り立っているのはなぜであろうか. もし絶対零度で $\Delta S=0$ であるならば $\Delta\Phi - \Delta W$ はその微分も $T=0$ で零になるので温度が零度より高くても $\Delta\Phi$ と ΔW はそんなに差がないに違いない. これから次の Nernst の熱定理が推論される.

状態 A→B の等温変化によるエントロピーの増加を ΔS とすると

$$\lim_{T\to 0} \Delta S = 0 \tag{1-75}$$

である．

このことは S が T と P の関数であるとすると $T=0$ で S は P によらない常数になることを意味する．この常数を零にとれるというのが次の熱力学第三法則である．

$$\lim_{T\to 0} S = 0 \tag{1-76}$$

つまりどの体系のエントロピーも絶対零度では零になる．

第二法則でエントロピーを導入したときはその変化，つまり微分だけを問題にした．したがってエントロピーの値そのものに対しては積分常数の不定性が残っていたが，第三法則（1-76）によってその不定性を除くことができる．

第三法則から直ちに得られる五つの結論をまとめておこう．

a）温度が絶対零度に近づくにつれて定積比熱 c_V は零になる．

図 1-16 にあるように $T=0$ での B 点のエントロピー $S(\mathrm{B})$ から同体積の A 点のエントロピー $S(\mathrm{A})$ を計算する．

$$S(\mathrm{A}) = S(\mathrm{B}) + \int_0^{T_A} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \int_0^{T_A} \frac{N}{N_A}\,\frac{c_V}{T} dT \tag{1-77}$$

ここで $S(\mathrm{B})=0$ であることと（1-63）を用いた．$S(\mathrm{A})$ は無限大になる理由がない．(1-77) の積分を有限にするためには $T\to 0$ で $c_V\to 0$ となることが必要である．同様な議論から次の結論を得る．

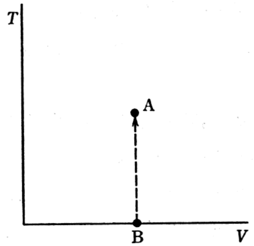


図 1-16　第三法則の応用——状態 A でのエントロピーを計算する

第三法則から状態 B のエントロピーは零である．定積比熱 c_V から A でのエントロピーが計算できる．それから $T\to 0$ で $c_V\to 0$ という結論が得られる．

b）　温度が絶対零度に近づくにつれて定圧比熱 c_P も零になる．

c）　絶対零度で熱膨脹率 α も零になる．

熱膨脹率の定義は

$$\alpha=\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{1-78}$$

である．いま P と T を独立な変数にとっているから V を (1-26) によって Φ で表わす．

$$\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{\partial^2\Phi}{\partial T\partial P}=-\left.\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \tag{1-79}$$

(1-79) では P と T についての微分の順序を交換した．このように熱力学関数の二階の偏微分の順序を交換することによって得られる関係を Maxwell の関係という．(1-79) の右辺は第三法則によって $T\to 0$ で零になる．

d）　磁性体の磁気能率の温度変化は絶対零度で零になる．

変数は P, T と外場 H であるので Φ の代りに $\Phi'=\Phi-HI$ を用いると

$$\left.\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{HP}=-\left.\frac{\partial^2\Phi'}{\partial T\partial H}\right)_P=\left.\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{PT}\to 0, \qquad (T\to 0 \text{ のとき}) \tag{1-80}$$

となる．(1-72) で定義した κ_{TP} に対しては

$$\frac{\partial \kappa_{TP}}{\partial T}\to 0, \qquad (T\to 0 \text{ のとき}) \tag{1-81}$$

という性質を得る．(1-80) を図に描いたのが図 1-17 である．$I=I(T)$ の曲線は $T=0$ の近くで横軸に平行になる．

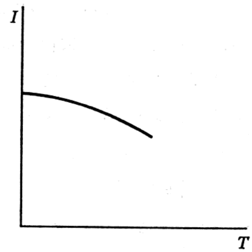


図 1-17　磁気能率の低温での温度変化

第三法則によれば磁性体の磁気能率の温度変化は絶対零度で零になる．$I=I(T)$ の曲線は $T=0$ の近くで横軸に平行にならなければならぬ．

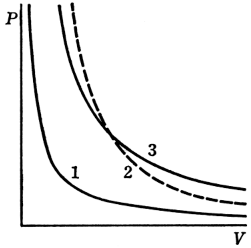


図 1-18 等温曲線と等エントロピー曲線

曲線 1 は $T=S=0$ で，第三法則により両曲線は一致する．曲線 2 は $S=$一定>0，曲線 3 は $T=$一定>0．$T=0$ の曲線は $S>0$ の曲線と交わらないので，断熱過程をくりかえすことによって絶対零度そのものに到達することはできない．

e） 等温過程と断熱過程をくりかえすことによって絶対零度に接近することはできるが，絶対零度そのものに到達することはできない．

なぜならば第三法則によって $T=0$ の等温線と $S=0$ の曲線は一致していて，$S\neq 0$ の線は $T=0$ の線と図 1-18 に示されるように交わっていないからである．

1-9 低温領域の開発

第三法則からいろいろな量の絶対零度の近くでのふるまいが予言されてみると，その予言を実験的に確かめてみたくなる．これは第三法則の正しさを検証することにもなるからである．そのためには試料を低温度まで冷やさなくてはならない．現在の技術でどこまで冷やすことができるかを表 1-1 にまとめた．

方法のうち蒸発と書いてあるのは液体が蒸発するとき周囲から熱をうばうことを利用して試料を沸点まで冷やすという意味である．気化したガスを真空ポンプで引いて圧力を低くすると，沸点が下がることが知られている．これによって ^{3}He で 0.3 K 付近まで達することができる[10]．

^{4}He 中の ^{3}He 溶液を用いる方法は 1962 年に提案されたもので ^{4}He 中に ^{3}He を少量入れると，^{3}He が ^{4}He 中に拡散していく．これがちょうど液体が気相の中へ蒸発するのと同じように周囲から熱をうばうことを利用するのである．

表 1-1 低温領域を得る方法

物　質	方　法	温度 (K)	圧力 (mmHg)
O_2 酸素[9]	蒸発	90.18	760
N_2 窒素[9]	〃	77.36	760
H_2 水素[9]	〃	20.26	760
^4He ヘリウム[10]	〃	4.215	760
^3He 〃 [10]	〃	3.19	760
^4He 中の ^3He†	拡散	～0.01	
^3He†	圧縮固化	10^{-3}	
CMN††	断熱消磁	0.3～10^{-3}	
Cu††	核断熱消磁	～10^{-7}	(ただしスピン温度)

^3He の圧縮固化による方法は Pomeranchuk 法と呼ばれるもので ^3He 原子が磁性をもつという性質を利用する．断熱消磁法は 1926 年に提案された．この方法は常磁性体に磁場をかけて各原子の磁気能率を磁場方向に揃えておいてから急に磁場をきると，磁性体の温度が下がるという性質を用いる．CMN というのはこの目的のためによく用いられる常磁性塩で $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12}\cdot 24H_2O$ という構造をもつ．核断熱消磁法というのは同じ原理を原子核の磁気能率に適用したものである．磁気能率が一つの方向に揃ってくるということは磁気能率の自由度に関連したエントロピーが減るということである．これは後の章で説明するが，とにかくエントロピーが減るということはその自由度に関連した温度が下がることに対応する．スピン温度というのはこの意味で核磁気能率の自由度だけを見たときの温度で銅全体の温度ではない．したがってスピン温度が 10^{-7}K になったといっても銅の温度はもっと高く，おそらく 10^{-5}K 前後ではないかと思われる．

† 第2章参照.　†† 第4章参照.

第2章

マクロな系の熱的性質

2-1　気体の状態方程式

気体の示す性質の一つに Boyle の法則がある．温度一定のとき気体の体積は圧力に反比例するという法則である．この法則は厳密に成り立つものでなく近似法則であり圧力 P が小さいほどよく成り立つことが知られている．現実に存在する気体は P が小さいときは

$$V=\frac{A}{P}+\frac{NB}{N_A}+\frac{NC'}{N_A}P+\cdots \tag{2-1}$$

の形の関係を満足するに違いない．A, B, C' は温度 T だけの関数で……の第四項以下は P がかなり高く 100 気圧以上にならない限り考えなくともよいような小さい量である．V と A は規模量で B と C' は強度量である．(2-1) の式を書き換えて P を V の関数として書くと

$$P=\frac{A}{V}\left(1+\frac{NB}{N_AV}+\frac{N^2C}{N_A{}^2V^2}+\cdots\right),\qquad C=B^2+N_AAC'/N \tag{2-2}$$

となる．B と C をそれぞれ第二，第三ビリアル係数という．(2-1) を用いて熱関数 W の圧力依存性を導いてみよう．手掛りは図 1-8 から得られる

$$\left.\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T = V \tag{2-3}$$

である．(2-1) の変数が P と T であることから Φ を用いるべきなのは明らかである．(2-1) を右辺に代入して任意にとった P_1 から P まで積分する．

$$\Phi(T,P)-\Phi(T,P_1)=\int_{P_1}^{P} V(T,P)dP$$
$$=A\log\frac{P}{P_1}+\frac{NB}{N_A}(P-P_1)+\frac{N}{2N_A}C'(P^2-P_1{}^2)+\cdots \tag{2-4}$$

W と Φ の関係

$$W=\Phi+TS=\Phi-T\left.\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P \tag{2-5}$$

より

$$W(T,P)-W(T,P_1)$$
$$=\left(A-T\frac{dA}{dT}\right)\log\frac{P}{P_1}+\frac{N}{N_A}\left(B-T\frac{dB}{dT}\right)(P-P_1)$$
$$+\frac{N}{2N_A}\left(C'-T\frac{dC'}{dT}\right)(P^2-P_1{}^2)+\cdots \tag{2-6}$$

の結果を得る．

2-2 Joule-Thomson の実験と A の温度変化

1852年 Joule と Thomson は次のような実験を行なった[1]．図 2-1 に示したような断熱壁で管を作り，その管内に綿の栓をおく．はじめ栓の片側に圧力 P_1 の気体を入れる．反対側のピストンの圧力 P_2 を P_1 よりほんの少し小さくしておくと気体は栓の穴を通って少しずつ P_2 側へ移っていく．このようにして P_2 側へ移った気体の温度を測ると，はじめ P_1 側にあったときの温度と少し違っていることがわかった．

この過程で気体に対してなされた仕事は

$$R=-\int_{V_1}^{0} P_1 dV-\int_{0}^{V_2} P_2 dV=P_1V_1-P_2V_2 \tag{2-7}$$

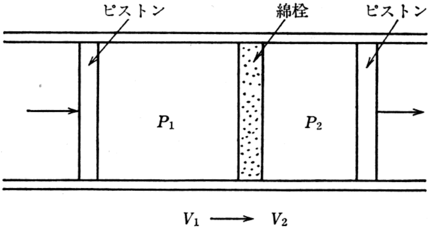


図 2-1 Joule-Thomson の実験

はじめ綿栓の左側だけに気体を入れる．圧力 P_1，体積 V_1 とする．右側のピストンの圧力を少し小さい P_2 に保つと気体は綿栓を通って徐々に右側に移る．全部右側に移ったときの体積を V_2 とする．この過程によって気体の温度が変化することを発見した．

である． V_1 は気体が P_1 側ではじめに占めていた体積， V_2 は P_2 側へ全部移ったあとでの体積である．熱の出入はないので第一法則より

$$U(P_2, V_2)-U(P_1, V_1)=R=P_1V_1-P_2V_2 \tag{2-8}$$

となりこれから

$$W(P_1, V_1)=W(P_2, V_2) \tag{2-9}$$

であることがわかる． P と V が与えられると状態方程式 (2-1) から温度 T がわかるから (2-9) は

$$W(T_1, P_1)=W(T_2, P_2) \tag{2-10}$$

と考えてもよい．もし $T_1>T_2$ であったとしたら（T_2, P_2）の気体を温めて（T_1, P_2）の状態にするための熱量を実測できる．$T_1<T_2$ なら（T_1, P_2）の状態の気体を作りそれを（T_2, P_2）にするための熱を測る．いずれの場合の熱量も (1-73) によって W の変化になるから (2-10) から $W(T_1, P_2)-W(T_1, P_1)$ を測ることが可能になる．

この測定の結果は P_1-P_2 に近似的に比例した．特に $P_2\rightarrow 0$ にしても特に大きくなるということはなかった．これから (2-6) の第一項の係数は零でなければならないと結論される．

$$A-T\frac{dA}{dT}=0 \tag{2-11}$$

この条件は A が T に比例するときにのみ満足される．A は (2-1) から規模量であるから

$$A=NkT \tag{2-12}$$

と気体の分子数 N にも比例する． 気体1モルに対する比例定数 $N_A k=R$ をガス定数という．ガス定数が気体の種類によらない普遍定数であるというのは熱力学の範囲では説明することのできない仮定である．

R を精密に定めることは $k=R/N_A$ で与えられる Boltzmann 常数を知るために重要なのである． そのためには気体1モルの1気圧 0°C での体積とビリアル係数を正確に測って

$$V_0 \equiv V-\frac{NB}{N_A}-\frac{NC'}{N_A}P-\cdots$$

を求めればよい．この値とガス定数は次の通りである[3]．

$$\begin{aligned} &V_0=22414.6\pm0.9\ \text{cm}^3\ \text{mole}^{-1}\\ &T_0=273.15\ \text{K}\\ &R=V_0/T_0=8.31434\pm0.00035\ \text{joule mole}^{-1}\ \text{deg}^{-1}\\ &k=(1.38054\pm0.00006)\times10^{-23}\ \text{joule deg}^{-1} \end{aligned} \tag{2-13}$$

2-3 気体温度計

気体の状態方程式中の定数 A が温度に比例することを使って A を測って温度を決めることができる．気体としてはヘリウムがよく用いられるが，そのためには温度一定のときの P-V 曲線を測って第二ビリアル係数 B の温度依存性を求めておかなければならない．体積一定の容器の中に一定量のヘリウムを入れて，圧力を測る．そして A を求める．たとえば水の三重点での A の値とヘリウムの沸点での A の値を求めればその比から後者の温度を決めるこ

表 2-1 ^{4}He と ^{3}He の第二ビリアル係数 B の温度変化[11]

温度 (K)	^{4}He の B (cm^3/mole)	^{3}He の B (cm^3/mole)
0.3	−2715.4	−375.1
1.0	−428.9	−214.4
5.0	−59.14	−43.49
12.0	−15.04	−9.78
15.0	−8.77	−4.77
30.0	3.57	5.28

とができる．表 2-1 に He の第二ビリアル係数を掲げておいた．

実際には気圧計は室温にあるので測定系の中に大きな温度勾配ができる．このための補正を考慮する必要がある．

2-4 理想気体

ビリアル係数がすべて零であるような気体は実際には存在しないが，実存の気体の理想的極限という意味で理想気体という．その状態方程式は

$$PV=NkT \tag{2-14}$$

である．理想気体の内部エネルギー U は N と T のみにより V にはよらないことを示そう．

(1-21) より

$$dU=TdS-PdV+\mu dN \tag{2-15}$$

したがって U を T，V，N の関数と見て

$$\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{TN}=T\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{TN}-P \tag{2-16}$$

この式を T で割ってから微分すれば (2-14) を用いて

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial V}\right)=\frac{\partial^2 S}{\partial T\partial V} \tag{2-17}$$

(2-15) から

$$\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{VN}=T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{VN}, \qquad \therefore \quad \frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)=\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial T} \tag{2-18}$$

(2-17) から (2-18) を辺々引き算すると右辺は零になって

$$-\frac{1}{T^2}\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{TN}=0 \tag{2-19}$$

を得る．U は規模量であるから

$$U=Nf(T) \tag{2-20}$$

の形をしているに違いない．$f(T)$ がどのような形をしているかはエネルギーの等分配則から知ることができる．これは古典分子運動論の結果で気体分子の系では分子の平均運動エネルギーは一自由度あたり $kT/2$ であるという．不活性気体 He，Ar などは単原子分子であるので三次元空間の三方向への運動の

自由度があり，したがって

$$f(T)=3kT/2 \qquad \text{単原子分子気体} \tag{2-21}$$

である．H_2，NO などの二原子分子のときは更に分子全体としての回転運動の自由度2と二つの原子の相対的振動の自由度2が加わる．ただし振動のエネルギーは大きいので量子力学の効果のため常温では利かないことが知られている．すると二原子分子気体では

$$f(T)=5kT/2, \qquad \text{二原子分子気体} \tag{2-22}$$

となる．

等分配則から気体の定積比熱を計算する．(1-63)，(2-15) より

$$c_V=\frac{N_A}{N}T\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_V=\frac{N_A}{N}\ \frac{\partial U}{\partial T}\Big)_V$$

$$=\begin{cases}3R/2 & \text{単原子分子気体}\\ 5R/2 & \text{二原子分子気体}\end{cases} \tag{2-23}$$

と比熱は一定になる．

内部エネルギーがこのように与えられると，他の熱力学関数を求めることができる．(2-16) と (2-19) から

$$\frac{\partial S}{\partial V}\Big)_{TN}=\frac{P}{T}=\frac{Nk}{V}, \qquad \therefore\ S=Nk\log(V/N)+Ng(T) \tag{2-24}$$

$g(T)$ は未定の T だけの関数である．(2-24) を (2-23) に代入して

$$c_V=N_AT\,dg/dT \qquad \therefore\ g(T)=(c_V/N_A)\log(T/T_0) \tag{2-25}$$

ここで T_0 は積分常数である．(2-25) を (2-24) へ代入して

$$S=Nk\log(V/N)+(Nc_V/N_A)\log(T/T_0) \tag{2-26}$$

を得る．(2-26) が第三法則をみたさないのは低温では成り立たない等分配則を使っているからである．他の熱力学関数は

$$F=U-TS=(Nc_V/N_A)T-NkT\log(V/N)-(Nc_V/N_A)T\log(T/T_0)$$

$$\Phi=F+PV=N((c_V/N_A)+k)T-NkT\log(kT/P)$$
$$-(Nc_V/N_A)T\log(T/T_0)$$

$$W=U+PV=N((c_V/N_A)+k)T \tag{2-27}$$

(1-68) より定圧比熱は

$$c_P=\frac{N_A}{N}T\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_P=\frac{N_A}{N}\ \frac{\partial W}{\partial T}\Big)_P=c_V+N_Ak=c_V+R \tag{2-28}$$

とこれも定数になる.

現実の気体で等分配則がどのくらいよく成り立っているかを見るために定圧比熱を測ると単原子気体では実によく成り立っている. He では 10 K 以上, Ar では 100 K[11] 以上で $c_P=20.8$ joule mole^{-1} deg$^{-1}=5R/2$ が完全に満足されている. これは Ar の沸点が 87 K であることを考えると, 気相の大半の領域で成り立っていることを意味する.

単原子分子気体にくらべて二原子分子気体の比熱の実測値は温度変化をする. $c_P=7R/2$ になるのは H_2 では 360 K 以上の領域である[11]. 等分配則が完全に成り立つには温度が低すぎるのである.

2-5 Joule-Thomson 効果と気体の液化

もう一度 Joule-Thomson の実験へ話を戻そう. (2-10) で熱関数 W が一定に保たれることを見出した. 圧力と温度の変化が小さいとして

$$P_2=P_1+dP, \qquad T_2=T_1+dT \tag{2-29}$$

として dP, dT について一次の大きさまで考慮すると

$$0=W(T_2, P_2)-W(T_1, P_1)\simeq\left.\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P dT+\left.\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T dP \tag{2-30}$$

となるから, 圧力変化に伴う温度変化は

$$\left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W=-\left.\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T\Big/\left.\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P \tag{2-31}$$

で与えられる. 熱関数の最も自然な変数は S と P であるから分子を次のように書き直す.

$$\left.\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T=\left.\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S+\left.\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P\left.\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=V-T\frac{\partial^2\Phi}{\partial P\partial T}=V-T\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$
$$=V(1-\alpha T) \tag{2-32}$$

図 1-8 を思い出せばこの変形が全く自然なものであることが納得できよう. ここで熱膨脹率 α の定義 (1-78) を使った. (2-31) の分母は定圧比熱 c_P によって Nc_P/N_A と書ける. したがって

$$\left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W=-N_A V(1-\alpha T)/Nc_P \tag{2-33}$$

となる. 熱膨脹係数 α を状態方程式 (2-1) で第二ビリアル係数 B の項までと

った近似で計算すると

$$\alpha \simeq \frac{1}{V}\left[\frac{Nk}{P}+\frac{N}{N_A}\ \frac{dB}{dT}\right] \tag{2-34}$$

であるから (2-33) の分子は

$$N_A V(1-\alpha T)/N \simeq N_A V/N - \left(N_A kT/P + T\frac{dB}{dT}\right) = B - T\frac{dB}{dT}$$

$$= -T^2 \frac{d(B/T)}{dT} \tag{2-35}$$

と書き直せるから，

$$\left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{T^2}{c_P}\ \frac{d(B/T)}{dT} \tag{2-36}$$

と第二ビリアル係数で温度変化が与えられることがわかった．したがって $B=0$ である理想気体には Joule-Thomson 効果は存在しない．

1908 年の Kamerlingh Onnes によるヘリウム液化の最初の実験の場合に (2-36) をあてはめてみよう[12]． 実験前ヘリウムガスは水銀柱 6 cm の圧力の液体水素で予冷されていた． これは温度にして 14 K にあたる．表 2-1 を内挿して見積もると 14 K で ^{4}He に対し

$$B - T\frac{dB}{dT} = -40.12\ \mathrm{cm^3/mole} \tag{2-37}$$

が得られるから，(2-28) の下で導いた比熱を用いると

$$\left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = 1.93\ \mathrm{cm^3\ deg/joule} \tag{2-38}$$

となる． ところで 1 気圧$=0.1013$ joule/cm^3 であるから圧力変化 ΔP を気圧単位で表わすと (2-38) は

$$\Delta T = 0.195\Delta P\ \mathrm{deg} \tag{2-39}$$

となる．Kamerlingh Onnes の場合圧力は 95 気圧から 40 気圧へ変化したので $\Delta P=-55$ で

$$\Delta T = -10.7\ \mathrm{K}, \qquad T_f = 14 + \Delta T = 3.3\ \mathrm{K} \tag{2-40}$$

と最終の温度 T_f は液体の領域に達する可能性を示している．Joule-Thomson 効果を液化に使うときは予冷温度の選び方は重要である．表 2-1 からもわかるように B は低温ほど大きくなるし温度変化も烈しくなるからである． この辺の事情を現象論的な van der Waals の理論で見てみよう．

表 2-2 van der Waals の常数[11)]

気 体	a (l^2 atm/mole^2)	b (l/mole)
He	0.0341	0.0236
Ar	1.345	0.0322
H_2	0.245	0.0267

van der Waals は現実の気体の状態方程式として

$$\left(P+\frac{N^2a}{N_A{}^2V^2}\right)\left(V-\frac{Nb}{N_A}\right)=NkT \tag{2-41}$$

という式を1873年に提案した．理想気体の式とくらべると有効体積 $V-Nb/N_A$ が実際の体積 V より小さいのは気体分子の体積が零でないゆえであり，有効圧力 $P+N^2a/N_A{}^2V^2$ が実際の圧力 P より大きいのは分子間引力のために理想気体にくらべて P が減っているからだと考えられる．この状態方程式は低圧高温なほどよく成り立っている．

(2-41) を使って V を P の関数として低圧のときに求める．

$$V=\frac{Nb}{N_A}+\frac{NkT}{P+\dfrac{N^2a}{N_A{}^2V^2}}\simeq\frac{Nb}{N_A}+\frac{NkT}{P}\left(1-\frac{N^2a}{N_A{}^2PV^2}+\cdots\right)$$

$$\simeq\frac{NkT}{P}+\frac{Nb}{N_A}-\frac{Na}{N_A{}^2kT}+\cdots \tag{2-42}$$

ここで右辺の $(PV)^2$ を P が小さいときの第一近似 $(NkT)^2$ でおき換えている．(2-1) とくらべると B として

$$B=b-\frac{a}{RT} \tag{2-43}$$

という結果を得る．これを Joule-Thomson 効果の式 (2-36) に代入すると

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W=\frac{1}{c_P}\left(-b+\frac{2a}{RT}\right) \tag{2-44}$$

となる．これが零になる温度 T_I を逆転温度という．

$$T_I=\frac{2a}{bR} \tag{2-45}$$

T_I 以上の温度では圧力が減ると温度は上昇する．温度を下げようとしたら T_I 以下に予冷しておかなければならない．表 2-2 から He の逆転温度を求めると 35.2 K となる．

ビリアル係数 B が零でない場合の熱力学関数は 2-4 節と同じようにして

求めることができる．(2-19) の代りに

$$\frac{1}{T^2}\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{TN}=\frac{N^2k}{N_AV^2}\frac{dB}{dT} \tag{2-46}$$

を得るからこれを積分して

$$U=Nf(T)-\frac{N^2kT^2}{N_AV}\frac{dB}{dT} \tag{2-47}$$

を得る．$f(T)$ は (2-20) で導入され等分配則で定められた関数で，(2-47) は $V\to\infty$ で理想気体に一致するようにとった．エントロピーは (2-16) より

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{TN}=\frac{P}{T}+\frac{1}{T}\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{TN}\simeq\frac{Nk}{V}\left(1+\frac{NB}{N_AV}\right)+\frac{N^2kT}{N_AV^2}\frac{dB}{dT} \tag{2-48}$$

で，V につき積分すると

$$S=Nk\log\frac{V}{N}-\frac{N^2kB}{N_AV}-\frac{N^2kT}{N_AV}\frac{dB}{dT}+Ng(T) \tag{2-49}$$

となる．この $g(T)$ に (2-25) と同じ議論を適用すれば

$$S=S_{\mathrm{id}}-\frac{N^2kB}{N_AV}-\frac{N^2kT}{N_AV}\frac{dB}{dT} \tag{2-50}$$

を得る．S_{id} は理想気体のエントロピー (2-26) である．

2-6　粒子の分布関数

ここで単原子分子気体を例にとりミクロな世界との関係を考える．N 個の原子は力学の質点系にあたるわけでその全エネルギー H は運動エネルギー T とポテンシャルエネルギー U の和である．

$$H=T+U \tag{2-51}$$

$$T=\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i{}^2/2m$$

$$U=\sum_{i<j}U(\boldsymbol{r}_{ij}).$$

m は原子の質量で $\boldsymbol{p}_i$ は i 番目の原子の運動量で速度 $\boldsymbol{v}_i$ と $\boldsymbol{p}_i=m\boldsymbol{v}_i$ の関係にある†．$U(\boldsymbol{r}_{ij})=U(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)$ は i 番目と j 番目の二つの原子の間に働く力のポテンシャルである．質点系としての状態はある時刻におけるすべての $\boldsymbol{r}_i$ と

† ベクトル記号 $\boldsymbol{a}$ は，x，y，z 軸方向の三成分よりなる量 $\boldsymbol{a}=(a_x, a_y, a_z)$ であることを示す．

$\boldsymbol{p}_i$ の値を指定すれば決まる．そのためには $6N$ 個の値を指定しなければならぬ．一方熱力学的状態は温度，圧力などいくつかの変数の値を指定すれば決まる．したがって一つの熱力学的状態には明らかに質点系の無数の状態が対応する．その無数の状態がある確率分布をしているであろう．その分布についての平均を $\langle\cdots\cdots\rangle$ で表わす．実際には $(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i)$ の $6N$ 個の変数の関数を掛けてそれらについて積分をすることになる．第一法則から H の平均は内部エネルギー U を与えるから

$$U=\left\langle\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i^2/2m\right\rangle+\left\langle\sum_{i<j}U(\boldsymbol{r}_{ij})\right\rangle \tag{2-52}$$

である．

理想気体は粒子間の相互作用 $U(\boldsymbol{r}_{ij})$ が零になった極限と考えられる．理想気体の状態方程式は現実の気体の密度が薄くなった極限のものにひとしい．希薄な気体では原子間平均距離が大きくなり，$U(\boldsymbol{r}_{ij})$ は殆んど零になってしまう．したがって (2-20)，(2-21)，(2-23) より

$$\left\langle\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i^2/2m\right\rangle=(Nc_V{}^0/N_A)T \tag{2-53}$$

と書ける．ここで理想気体の比熱 (2-23) を $c_V{}^0$ と書いた．

空間の任意の点 $\boldsymbol{r}$ の周りに体積 $d^3r(=dxdydz)$ の微小な空間を考え，その中に気体粒子が一個存在する確率を $F_1(\boldsymbol{r})d^3r$ とする．$F_1(\boldsymbol{r})$ を確率密度というが，空間内のどの点も等価であるから

$$F_1(\boldsymbol{r})=N/V\equiv\rho \tag{2-54}$$

である．ρ は粒子の数密度である．同じように $\boldsymbol{r}$ に一個の粒子が存在し，$\boldsymbol{r}'$ にもう一個の粒子が存在する確率密度を $F_2(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ とする．もし粒子間に力が働かなくて $U(\boldsymbol{r}_{ij})=0$ であれば $\boldsymbol{r}$ での確率と $\boldsymbol{r}'$ での確率は独立であるから $F_2=\rho^2$ であるが，力が働いているためにこれは

$$F_2(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\rho^2g(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{2-55}$$

となるだろう．$g(\boldsymbol{r})$ は二体の位置相関関数と呼ばれるもので $r\to\infty$ で $g(\boldsymbol{r})\to1$ になる性質をもっている．粒子間の力が斥力であれば $g(\boldsymbol{r})$ は 1 より小さくなるし，引力であれば大きくなる．

この F_2 を用いると (2-52) の第二項は

$$\langle\sum_{i<j} U(\boldsymbol{r}_{ij})\rangle=\frac{1}{2}\int d^3r d^3r' U(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')F(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \tag{2-56}$$

と書き直せる．右辺を2で割ったのは $\boldsymbol{r}$, $\boldsymbol{r}'$ がそれぞれ $\boldsymbol{r}_i$, $\boldsymbol{r}_j$ に対応するときと，$\boldsymbol{r}_j$, $\boldsymbol{r}_i$ に対応するときとあって2倍に数えすぎることを補正したものである．(2-55) を代入すれば

$$U=(Nc_V{}^0/N_A)T+\frac{\rho^2}{2}V\int d^3rU(\boldsymbol{r})g(\boldsymbol{r}) \tag{2-57}$$

となる．このように位置の相関関数がわかれば U を計算できる．U をビリアル係数 B で表わした式 (2-47) とくらべると

$$\frac{dB}{dT}=-\frac{N_A}{2kT^2}\int d^3rU(\boldsymbol{r})g(\boldsymbol{r}) \tag{2-58}$$

を得る．この式を T について積分するときに $T\to\infty$ で $B\to 0$ という条件を使う．(2-53) からわかるように $T\to\infty$ では平均の運動エネルギーが大きくなり，ポテンシャルエネルギーの効果は相対的に無視できて，理想気体に近づくと考えられるからである．すると

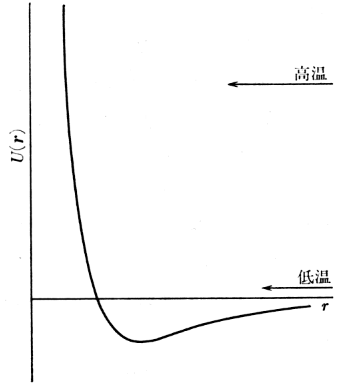


図 2-2　気体粒子間のポテンシャルエネルギーの模型図と衝突の運動エネルギーの平均値

ポテンシャルエネルギーは r の大きな所に弱い引力があり，小さな所に強い斥力がある．矢印の高さは衝突のときの運動エネルギー平均値の大きさを示す．低温のときは低く，高温のときは高い．

$$B(T)=\frac{N_A}{2k}\int d^3r\,U(\boldsymbol{r})\int_T^\infty dT\frac{g(\boldsymbol{r})}{T^2} \tag{2-59}$$

となる．相関関数 $g(\boldsymbol{r})$ の形は温度によることを忘れてはならない．

(2-58)，(2-59) は $\int d^3rUg$ という形をしているが，気体粒子間のポテンシャルはおおよそ図 2-2 のような形をしている． r の大きい所には弱い引力があり， r の小さい所に強い斥力がある．また $g(\boldsymbol{r})$ の形には温度が高くなると運動エネルギーが大きくなり，低くなると小さくなるという情報が含まれている筈である．したがって高温のときの二粒子の衝突は図 2-2 に示されているように高いエネルギーで起こり， $U(\boldsymbol{r})$ の外の方の弱い引力は問題にならない．ポテンシャルは実際上斥力として働く．一方低温のときは運動がゆっくりとしていて衝突する粒子は主に外側の引力域に存在しポテンシャルを引力として感ずる．高温域で Joule-Thomson の実験を行なって圧力を減じ体積を増加すると，実際上斥力である $U(\boldsymbol{r})$ が仕事をする．このために温度が上がる．一方低温では引力である $U(\boldsymbol{r})$ に対して仕事をするので温度が下がるのである．

2-7 液体の熱力学

液体は気体にくらべて密度が濃いので (2-2) のような展開はできない．もっと厳密な扱い方をしなければならない．内部エネルギー U を相関関数 $g(\boldsymbol{r})$ で表わした式 (2-57) は液体でも使えるからこれを出発点にしよう．少し書き直して

$$U=(Nc_V{}^0/N_A)T+\frac{\rho^2}{2}\int d^3r_1d^3r_2U(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2) \tag{2-60}$$

とする．このように U が S と V の関数としてでなく T と V の関数として求まったとき自由エネルギー F を計算するのには次の公式を使う．

$$-\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V=\frac{F}{T^2}+\frac{S}{T}=\frac{U}{T^2} \tag{2-61}$$

(2-60) の第一項を理想気体という意味で $U_{\rm id}$，第二項を相互作用の効果という意味で $U_{\rm int}$ と書く．それに対応して $F=F_{\rm id}+F_{\rm int}$ と書け，id，int のおのおのに対して (2-61) が成り立つ．

$$-\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F_{\rm int}}{T}\right)_V=\frac{U_{\rm int}}{T^2},\qquad \frac{F_{\rm int}}{T}\bigg|_T^{T=\infty}=-\int_T^\infty\frac{U_{\rm int}}{T^2}dT \tag{2-62}$$

$T\to\infty$ で理想気体に近づくから $F_{\rm int}/T\to 0$ であることを考えると

$$F_{\rm int}(T)=T\int_T^\infty\frac{U_{\rm int}}{T^2}dT \tag{2-63}$$

したがって自由エネルギーは

$$F=F_{\rm id}+F_{\rm int},\qquad F_{\rm int}=\frac{\rho^2T}{2}\int_T^\infty\frac{dT}{T^2}\int d^3r_1d^3r_2U(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2) \tag{2-64}$$

となる．これから状態方程式は

$$P=-\frac{\partial F}{\partial V}\bigg)_T=\frac{NkT}{V}-\frac{\partial F_{\rm int}}{\partial V}\bigg)_T \tag{2-65}$$

で第二項を計算すれば求まる．第二項の計算は付録 B ですることにしてその結果を用いると

$$P=\frac{NkT}{V}-\frac{2\pi\rho^2}{3}\int_0^\infty dr\,r^3\frac{dU(r)}{dr}g(r) \tag{2-66}$$

となる．ここでポテンシャル U は中心対称で二粒子間の距離だけの関数でその方向にはよらないと仮定した． この結果によれば $U(r)$ と $g(r)$ さえわかれば状態方程式を計算することができる．

現状では $U(r)$ についてはおおまかなことしかわかっていない．かりに $U(r)$ が与えられたとしてもそれから $g(r)$ を計算するのはなかなか難しい．二体の相関関数 $g(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)$ を計算しようとすると三体の相関関数 $g(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)$ の知識が必要になる．三体を求めようとすると四体が必要になるという具合にきりがないので，三体の関数を二体の積でおき換えるというような近似がよく用いられる．その近似を使ってもまだ非線型の微積分方程式を解かなければならないのである．

$U(r)$ としてよく用いられるのは剛体球ポテンシャル

$$U(r)=\begin{cases}0, & r\geq r_0\\ \infty, & r<r_0\end{cases} \tag{2-67}$$

と Lennard-Jones ポテンシャル

$$U(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \tag{2-68}$$

である．後者は図 2-2 のような形をしている．ε や σ は気相でのビリアル係数に合わせるように決めればよい． たとえば He の場合は ^{3}He と ^{4}He に共通に

$$\varepsilon/k=10.2\ \mathrm{K}, \qquad \sigma=2.56\ \text{Å} \tag{2-69}$$

という値が与えられている[11]．

このようなポテンシャルを用いて計算した結果，U や S の温度変化は実験値をかなりよく再現できることがわかったが，状態方程式 (2-66) の方は U の詳しい形に敏感でなかなか合わせ難い．

一方実験から $g(\boldsymbol{r})$ を求めることもできる．それは液体による中性子の弾性散乱実験である．図 2-3 に示すように波数 $\boldsymbol{k}_0$ の中性子線が液体に入射し $\boldsymbol{k}$ の方向に散乱される強度を測定する．弾性散乱であるから中性子のエネルギーは変わらず $k_0=k$ である†．実験では遅い中性子を使うが，量子力学によるとこれは物質の波と考えなければならない．物質の波の散乱現象は電磁波の散乱と同じように考えることができる．電磁波が散乱されるときは入射光が物質の分子の双極子能率を振動させ，その振動から散乱光が放出される．そのような分子が沢山あると散乱光は

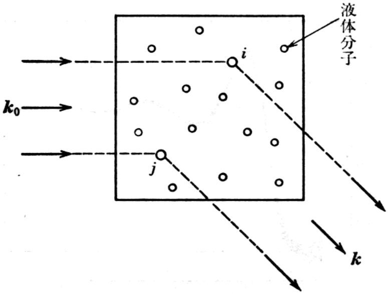


図 2-3 液体による中性子の弾性散乱

波数 $\boldsymbol{k}_0$ の平面波で表わされる中性子が液体に入射する．$\boldsymbol{k}$ の方向に弾性散乱されて出てくる散乱強度を測定する．$\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}$ のすべての値に対して散乱強度を決めることができれば，二体の位置相関関数 $g(\boldsymbol{r})$ を定めることが可能である．

† $k=|\boldsymbol{k}|=\sqrt{k_x^2+k_y^2+k_z^2}$.

$$\sum_{i=1}^{N} e^{i(\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k})\boldsymbol{r}_i} \tag{2-70}$$

に比例した振幅をもつ†. $\boldsymbol{r}_i$ は i 番目の分子の位置である. 散乱強度は振幅の絶対値の二乗に比例するから, $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}$ として

$$\text{散乱強度} \propto \left\langle \sum_{i,j=1}^{N} e^{i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)} \right\rangle = \left\langle N + \sum_{i \neq j} e^{i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)} \right\rangle \tag{2-71}$$

となる. 第一項の N は和の中で $i=j$ のものからの寄与である. $\langle\cdots\rangle$ は (2-52) で導入した統計平均である. 一方確率密度 $F_2(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ を使えば

$$\left\langle \sum_{i \neq j} e^{i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)} \right\rangle = \int e^{i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} F_2(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\, d^3r d^3r' \tag{2-72}$$

と書けるから, (2-71) は

$$\text{散乱強度} \propto N\left(1+\rho \int e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}} g(\boldsymbol{r})\, d^3r\right) \tag{2-73}$$

となり, これを $\boldsymbol{q}$ の関数としてすべての $\boldsymbol{q}$ について測ることができれば, それから $g(\boldsymbol{r})$ を計算することができる.

一例として液体 ^{4}He の実験例を図 2-4 に示す. 二個の ^{4}He 原子は 2 Å の距離までは近づけるがそれ以上は強い斥力のため近づけない. 平均の距離は 3.47 Å で, その 2 倍の距離ぐらいの所に次の原子が存在するが, それ以上離

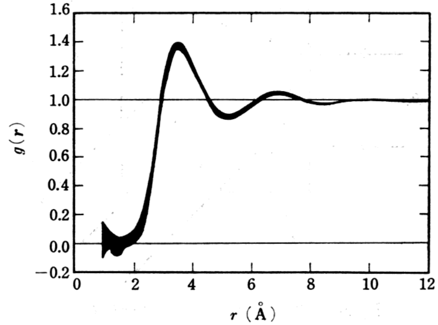


図 2-4　中性子散乱による液体ヘリウム 4 の $g(\boldsymbol{r})$[13)]

温度範囲 1.00 K ≦ T ≦ 4.27 K の間の結果はすべて黒い帯の中に入る. r の小さい所での変化は散乱波数 q の大きい所を実験上正確に決められないための誤差である.

† $\boldsymbol{kr}=k_x r_x+k_y r_y+k_z r_z$.

れると位置の相関は急速に失われてゆく.

液体の熱力学は低密度の気体や結晶構造をもつ固体にくらべると難しいものであるが実験技術や計算機の進歩もあって，大きく発展することが期待される分野である.

2-8　固体の熱的性質

ある物質がどのような温度と圧力で固体になるか，または液体，気体になるかを示す図を 相図という．不活性元素の ^{4}He と Ar の例を図 2-5 と図 2-6

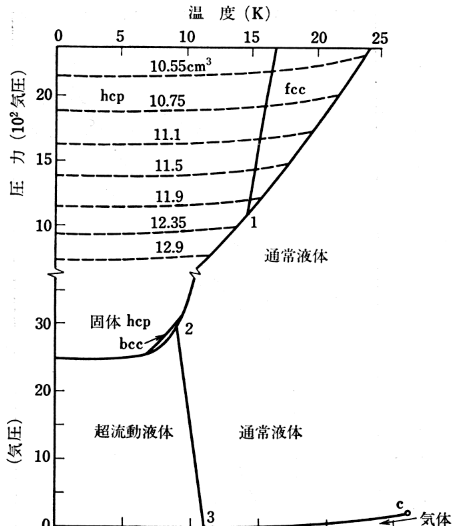


図 2-5　^{4}He の相図[10)]

低圧の所に狭い気相の領域がある．液相は高温部の通常液体相と低温部の超流動液体相に分かれる．固相は六方最密構造 (hcp) と狭い体心立方 (bcc) と高温部の面心立方 (fcc) の三相から成る．固相中の点線はモル体積一定の曲線でその値を cm³ で与えてある．上半分と下半分で縦横軸のスケールが異なることに注意．四点の位置は P_c=2.26 気圧，T_c=5.20 K[15)]; P_1=1050 気圧，T_1=14.9 K[14)]; P_2=29.67 気圧，T_2=1.77 K[16)]; P_3=37.8 mmHg，T_3=2.17 K[17)].

に示す．普通の物質の相図は図 2-6 のような形になる．低温ではほとんど固体であって圧力を低くすると昇華して気体になる．固体，液体，気体の三相が同時に共存できるのは特定の温度と圧力の場合に限られ，この状態を三重点という．水の三重点が絶対温度の温度標準に用いられていることは前に述べた．三重点よりも温度が高くなると，圧力を下げるにつれて，固体，液体，気体と三相にわたって変化する．もっと温度が高くなると液体と気体の見分けがつかなくなる．もともと両方とも原子や分子が乱雑な運動をしている系だから本質的な差はなかったので，温度が高くなって熱運動が烈しくなると全く同じものになってしまう．液体と気体の見分けのつく限界の状態を臨界点という．気体

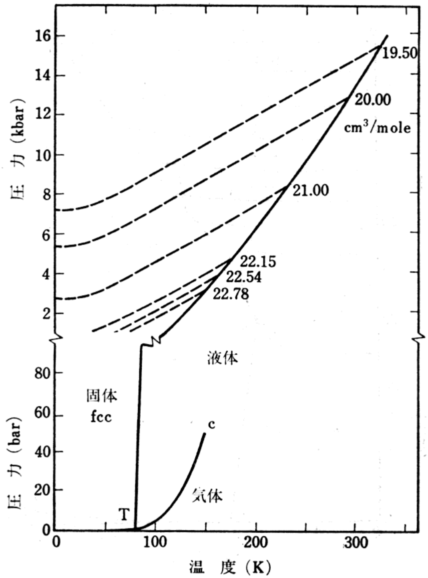


図 2-6　Ar の相図[18,67]

低温ではほとんど固体であって，低圧のところに狭い気体の領域がある．固体，液体，気体が共存できるのは三重点 T に限る．臨界点 c までは液体と気体の区別がつくがより高温になると見分けがつかない．固相中の点線はモル体積一定の曲線でその値を cm^3 で与えてある[19)~21)]．圧力のスケールが異なることに注意．二点の位置は $P_c=48.6$ bar, $T_c=150.7$ K[22)]; $P_T=517.2$ mmHg, $T_T=83.8$ K[23)].

を液化しようとしたら温度を臨界点以下に下げることが絶対に必要である．このように液相と気相の共存線は臨界点で止まってしまうが，固相と液相の共存線には臨界点のようなものがない．固相では原子や分子は結晶構造に従って整然とならぶ．液相や気相での乱雑さと本質的に違った構造をもっているからである．それではこの共存線がもっと高圧のところでどうなるのだろうか．現在いろいろと推論がなされていて，物質を陽子電子系と考えると，圧縮されて密度が $1\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$ ぐらいになったときと，$10^{5\sim7}\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$ になったときに際立った新しい現象が起こるのではないかという話もあるが，これ以上深入りしないことにしよう[24]．

図 2-5 に示された ^{4}He の相図の特徴は固体，液体，気体の三重点がないことである．圧力が高くない限り，絶対零度まで液体が安定に存在する．He 原子の質量が軽いためにいわゆる量子効果が利いているのと，不活性元素なので原子間の相互作用が弱いという二つの原因によって固体にならない．この液体を量子液体と呼ぶのはこのためである．このような相図を示すのは他に同位元素の ^{3}He があるだけである．^{4}He の相図が複雑なのは液相に二種類あり，高温側での通常液体と低温側での超流動液体に分かれることと，固体でも圧力と温度に応じて結晶構造が六方最密構造（hexagonal closed packed, hcp），体心立方構造（body-centered cubic, bcc），面心立方構造（face-centered cubic, fcc）と変わるためである．

固体でも気体や液体と同様に状態方程式を考えることができる．ただ圧縮率が小さいので，例としては一番圧縮しやすい不活性元素を考えることにしよう．体積と温度を変数にとり自由エネルギーを

$$F(T,V)=U_0(V)+F^*(T,V) \tag{2-74}$$

と書く． $U_0(V)$ は絶対零度での内部エネルギーで固体の凝集エネルギーと呼ばれる．F^* は原子が結晶格子の平衡点の周りで微小な熱振動をしたり，結晶格子に欠陥が生じたりするための寄与で，絶対零度では零になる．

U_0 と F^* がわかれば体積で偏微分すれば状態方程式が求まる．

$$-(\partial F/\partial V)_T=P=P_0(V)+P^*(T,V) \tag{2-75}$$

ここで

$$P_0(V)=-dU_0/dV, \qquad P^*(T,V)=-(\partial F^*/\partial V)_T \tag{2-76}$$

である．固体では圧縮率の逆数を体積弾性率という．(1-70) から等温体積弾性率は

$$k_T = -V(\partial P/\partial V)_T = V(\partial^2 F/\partial V^2)_T = k_0(V) + k_T{}^*(T, V) \qquad (2\text{-}77)$$

となる．ただし

$$k_0(V) = -V(dP_0/dV), \qquad k_T{}^* = -V(\partial P^*/\partial V)_T \qquad (2\text{-}78)$$

である．実際には P_0 と k_0 が大きくて P^* と $k_T{}^*$ はずっと小さい．したがって実験結果は体積一定で整理した方が見易くなる．

実験的に状態方程式を定める一つの方法として定積比熱を測ることがある．(1-63) を積分すればエントロピーを

$$S(T, V) = (N/N_A)\int_0^T c_V(T, V)\,dT/T \qquad (2\text{-}79)$$

と求めることができる．ところで Maxwell の関係

$$(\partial P/\partial T)_V = -\partial^2 F/\partial V \partial T = (\partial S/\partial V)_T \qquad (2\text{-}80)$$

を使えば，比熱の測定結果から定めた (2-79) の S を用いて

$$P(T, V_m) = P(T_m, V_m) + \int_{T_m}^T (\partial S/\partial V)_T dT \qquad (2\text{-}81)$$

で状態方程式を定めることができる．T_m，V_m は融解曲線での温度と固体の融けはじめの体積で，$P(T_m, V_m)$ はそのときの圧力で，これらは容易に測ることができる．ただ c_V を十分低温まで測らなければならないことと，温度についての積分を二度，体積についての微分を一度行なうために測定精度が十分高い必要がある．しかしこの方法は固体ヘリウムの状態方程式を定めるために有効であった．

状態方程式を測定で決めるもう一つの方法として，高圧の容器に固相の試料をいっぱいに詰めて，圧力の温度変化を測る方法がある．P (T, V=一定) を直接に観測する訳である．圧力の測り方としては高圧容器が圧力のために少し弾性変形するのを平行板コンデンサーの極板間隔の変化として，つまり容量の変化として読みとる．

このようにして求められた $T=0$ での P-V，つまり $P_0(V)$ を図 2-7 に示す．$T>0$ のときの P^* の効果は図 2-5，2-6 の定積曲線として表わした．

Ar に対する図 2-7 のような測定結果が理論によって定量的に説明できるようになったのは1970年代のはじめである．(2-67)，(2-68) のような二つの

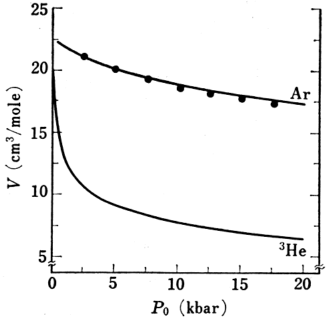


図 2-7 $T=0$ での ^{3}He と Ar の状態方程式; $P_0(V)$

実線; 測定結果[67], 点; Ar に対する理論の計算結果[25]. ^{4}He の $P_0(V)$ はこのスケールでは ^{3}He と同じで, 最低圧力の V の値だけが異なる.

原子間に働く力をできるだけ正しく定め, その上に弱い三体力を考慮して $U_0(V)$ を計算する. それから $P_0(V)$ を求めると図 2-7 の点で示したように実験データをよく再現することができる.

P^* の効果は Grüneisen 常数 γ を導入して整理される. 固体の比熱は低温で温度の三乗に比例して小さくなることが知られている.

$$c_V=(12\pi^4 N_A k/5)(T/\theta)^3 \tag{2-82}$$

と書くと†, θ は物質固有の温度の次元をもつ量で Debye 温度と呼ばれる. 温度が少し高くなったときの比熱を (2-82) で解析すると θ が温度変化をすることになる. 一例としてモル体積 $V=13.727\,\mathrm{cm^3/mole}$ の hcp ^{4}He と, 低圧での Ar の θ を図 2-8 に示す.

同様にして圧力をかけたとき, つまり体積が変わったときの比熱の変化を, Debye 温度の変化と考えることができる. 物質を特徴づける量はいま θ しかないので, 次元解析から

$$F^*(T,V)=kTf(\theta/T) \tag{2-83}$$

と書ける. f はある関数であるがその具体的な形は現在必要でない. これを (2-76) へ代入すれば

† (4-87) 参照.

$$P^* = -\frac{\partial F^*}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial V} = -kf'(\theta/T)\frac{\partial \theta}{\partial V}$$

$$= -\frac{1}{\theta}\left[F^* - T\left.\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_V\right]\frac{\partial \theta}{\partial V}$$

$$= -\frac{U^*}{\theta}\frac{\partial \theta}{\partial V} \tag{2-84}$$

となる．ここで U^* は内部エネルギーと $U_0(V)$ との差で

$$U^* = F^* - T\left.\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_V \tag{2-85}$$

で定義される．(2-84) で θ が温度の関数であることは考慮しなかった．それを考えても $(\partial\theta/\partial T)(\partial\theta/\partial V)$ という θ の微小変化について二次のより小さい項しか出てこないからである．ここで Grüneisen 常数 γ を

$$\gamma \equiv -d(\log\theta)/d(\log V) = -(V/\theta)d\theta/dV \tag{2-86}$$

で定義すると (2-84) は

$$P^* = \gamma U^*/V \tag{2-87}$$

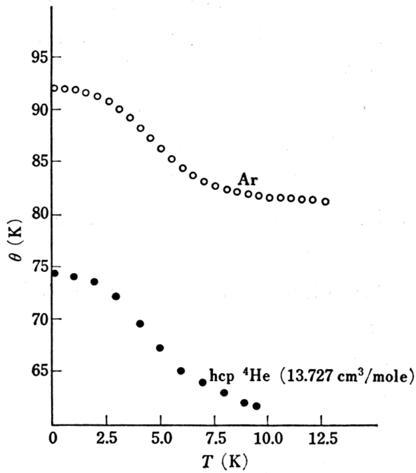


図 2-8　固体 Ar と ^{4}He の Debye 温度 θ の温度変化

比熱の実測値から (2-82) を用いて θ の温度変化を求めた．Ar は低圧のとき[25,26]，hcp ^{4}He はモル体積一定のとき[27]，9.4 K の測定点は融解曲線上にある．モル体積を増加すると θ は減る．20.90 cm^3/mole では $\theta(T=0)=26$ K.

となる．これが Grüneisen の状態方程式である．

γ は他の物理量を使って実験的に測ることができる．二次の微小量を無視すれば

$$\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\left.\frac{\partial P^*}{\partial T}\right)_V=\frac{\gamma}{V}\left.\frac{\partial U^*}{\partial T}\right)_V=\frac{N\gamma c_V}{N_A V} \tag{2-88}$$

である．一方熱膨張係数 α は

$$\alpha=\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=-\frac{1}{V}\frac{\partial P/\partial T)_V}{\partial P/\partial V)_T}=\kappa_T\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{N\gamma c_V}{N_A k_T V} \tag{2-89}$$

と書ける．右辺の最初の変形は熱力学ではよく用いられるもので，その証明は付録 C で行なう．(2-89) によれば γ は

$$\gamma=N_A k_T \alpha V/Nc_V \tag{2-90}$$

と，体積弾性率，熱膨張係数，モル体積，定積比熱の四個の量を測れば定めることができる．

図 2-9 に圧力が低いとき測られた Debye 温度とモル体積の関係を hcp ^{4}He に対して示す．これから (2-86) によって γ を求めると

$$\gamma\simeq 2.6 \tag{2-91}$$

となる．$T\simeq 2\,\mathrm{K}$ での測定値から (2-90) を用いてモル体積 16 cm^3 で評価すると

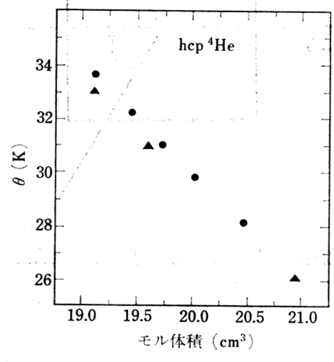


図 2-9 hcp ^{4}He の Debye 温度 θ とモル体積の関係

θ は比熱の実測値から求めた．丸:27)，三角:28)．68) も参照．

$$\gamma \simeq 3.0^{\dagger} \tag{2-92}$$

となり，(2-91) に近い値を与えることがわかる．同様にして Ar の γ を求めると，これも 2.6 程度の値をもつことが知られている．

(2-82) の形をもつ固体の低温比熱は結晶格子点に存在する各原子が格子点の周りで微小な熱振動をすることによって生ずる．原子同士は互いに力を及ぼしあっているのでこの微小振動は波の形になって結晶中に広がる．この波を phonon と呼ぶ．phonon のエネルギーは 2-7 節でも述べた中性子散乱によって測ることができる．ただし今度は弾性散乱ではなくて，中性子のエネルギーが減る非弾性散乱である．図 2-10 に示したように入射粒子の方向から角度 θ だけずれた方向で，散乱されて出てくる中性子のエネルギーを測定する．エネルギーがわかれば中性子の質量はわかっているから，その運動量の絶対値が，つまり波数 $\boldsymbol{k}$ がわかる．すると運動量保存則から phonon の波数 $\boldsymbol{p}$ がわかる．一方 phonon のエネルギー $\hbar\omega_p$ は E_0-E で与えられるから結局波数 $\boldsymbol{p}$ の phonon のエネルギーが測定できたことになる．

^{4}He hcp については $V=16\,\mathrm{cm^3/mole}$ と $21.1\,\mathrm{cm^3/mole}$ で実験が行なわれ[68,29,30] $\hbar\omega_p$ がどう変わるかが測られた．その結果を mode Grüneisen 常

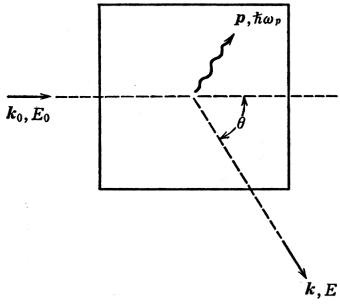


図 2-10 固体による中性子の非弾性散乱

波数 $\boldsymbol{k}_0$，エネルギー E_0 の中性子が固体に入射する．角度 θ の方向へ散乱された中性子のエネルギー E を測定すると，その波数 $\boldsymbol{k}$ がわかる．エネルギー運動量保存則から固体中に生じた phonon のエネルギー $\hbar\omega_p$ と波数 $\boldsymbol{p}$ が $\hbar\omega_p=E_0-E$, $\boldsymbol{p}=\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}$ で決まる．これから $\boldsymbol{p}$ と ω_p の間の関係を知ることができる．

---

† $V=16\,\mathrm{cm^3/mole}$ のとき $T=2\,\mathrm{K}$ で $\alpha \simeq 0.156\times10^{-3}\,\mathrm{K^{-1}}$,[10] $\kappa_T=7.01\times10^{-4}\,\mathrm{cm^2\,kg^{-1}}$,[10] $\theta=51\,\mathrm{K}$ という測定値を用いた[27]．

数

$$\gamma_p \equiv -d(\log \omega_p)/d(\log V) \tag{2-93}$$

として整理すると，これは $\boldsymbol{p}$ や横波，縦波の別にはあまりよらず，$V=16\,\mathrm{cm}^3$/mole で $\gamma_p=2.2$，$V=21.1\,\mathrm{cm}^3$/mole で $\gamma_p=2.66$ であると報告されている．ただしこのとき γ_p は V に比例するとして解析している．

他の不活性元素固体では Ne に対し mode Grüneisen 常数が測定されている[69]．それによると 4.7 K で

$$\gamma_p \simeq \begin{cases} 2.9\pm 0.5 & \text{横波 phonon} \\ 4.2\pm 0.6 & \text{縦波 phonon} \end{cases} \quad (\mathrm{Ne}) \tag{2-94}$$

と波の種類によってかなり異なる．

Ne に対する Grüneisen 常数としては 2.9 が報告されているが[70]，これは (2-94) を各 mode $\boldsymbol{p}$ について熱平均をとったものに対応する．このようにして固体の状態方程式を理解するには Grüneisen 常数という平均値よりも mode Grüneisen 常数を調べることが大切であることがわかった．

2-9　二相の平衡

図 2-5 や図 2-6 に示したように温度と圧力が適当であれば固相と液相，液相と気相が共存することができる．氷が融けるとき，水が沸騰するときなどはその例である．二相が共存するための条件は (1-59) で与えられる．簡単のために一種類の粒子から出来ている一成分系を考えると

$$\mu^{(1)}(T,P)=\mu^{(2)}(T,P) \tag{2-95}$$

である．(1) と (2) は相を区別する添字である．化学ポテンシャルは T と P の関数として与えられる．(2-95) で共存する圧力が温度の関数として決まることになるが，この式から dP/dT を求めてみよう．

任意の量 X の二相の間での差を ΔX としよう．

$$\Delta X \equiv X^{(2)}-X^{(1)}. \tag{2-96}$$

すると (2-95) は

$$\Delta\mu(T,P(T))=0 \tag{2-97}$$

ということである．$\boldsymbol{\Phi}$ と μ の間の関係 (1-30) によれば 1 モルあたりのエン

トロピー S_m と体積 V_m は

$$N_A\frac{\partial\mu}{\partial T}=-S_m,\qquad N_A\frac{\partial\mu}{\partial P}=V_m \tag{2-98}$$

である．(2-97) を微分して得られる式

$$\left.\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_P+\left.\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_T\frac{dP}{dT}=0 \tag{2-99}$$

に (2-98) を代入すると

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \tag{2-100}$$

が得られる．ところで

$$\Delta W_m=T\Delta S_m \tag{2-101}$$

は，1モルが（1）相から（2）相へ変わるときに吸収する熱量——潜熱である．(2-101) を (2-100) へ代入して得られる式

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta W_m}{T\Delta V_m} \tag{2-102}$$

を Clausius-Clapeyron の式という．このように潜熱を伴う相変化を一次の相転移と呼ぶ．

1-9 節で気化したガスを真空ポンプで引くことによって温度を下げる可能性があることを述べた．^{3}He の場合にどのくらい下がるか (2-102) を用いて当たってみよう．手掛りとなるのは一気圧での沸点 3.19 K と，気化の潜熱の実測値が 0.3 K で $\Delta W_m=21$ joule/mole ということである[31]．気相と液相でのモル体積は前者の方がずっと大きいから後者を無視し，更に気体を理想気体で近似すれば

$$\Delta V_m=V_{mG}-V_{mL}\simeq V_{mG}\simeq RT/P. \tag{2-103}$$

これを (2-102) に代入し，ΔW_m の温度変化を無視して，初期状態 (T_i, P_i) から終状態 (T_f, P_f) まで積分する．結果は

$$\log\frac{P_i}{P_f}=\frac{\Delta W}{R}\left[\frac{1}{T_f}-\frac{1}{T_i}\right] \tag{2-104}$$

となる．これに $P_i=760$ mmHg,　$P_f=0.1$ mmHg,　$T_i=3.19$ K を入れると $T_f=0.26$ K を得る．実測値は 0.47 K であって[10]，粗い近似を用いたにもかかわらずよく一致している．

もう一つの例として今度は圧力を加えると温度が下がる話をしよう．^{3}He の

相図を温度の尺度を変えて 2-11, 2-12 の二図に示す．図 2-11 は広い温度と圧力範囲にわたっての全体的構造を示す．高温域と低温域で尺度を変えている．この尺度では気相は横軸に重なってしまって見えない．この低温部を拡大したのが図 2-12 である．融解曲線が $T_0=0.318$ K で極小になり，より温度が下がると圧力が増加する．$dP/dT<0$ になる．

この性質を利用すると次のようにして低温を作ることができる．まず液体 ^{3}He を T_0 以下に予冷しておいてこれに圧力をかける．二相共存線に達すると固体 ^{3}He が出来てくるが，更に圧力を増せば共存線に沿って温度が下がる．この方法を Pomeranchuk の冷却法という†.

融解曲線に極小があるのはなぜであろうか．(2-100) の分母にあるモル体積

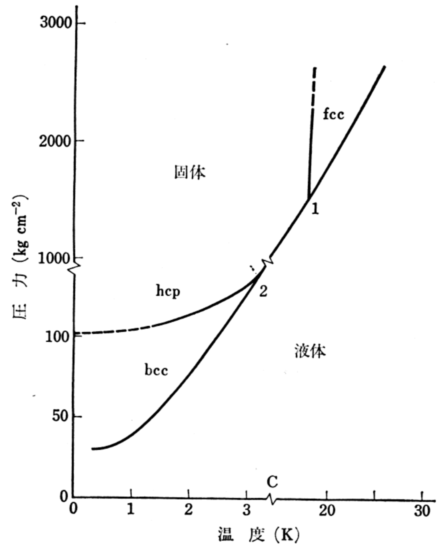


図 2-11　^{3}He の相図（1）[10]

このスケールでは気相は横軸に重なって見えない．Cは気相液相の臨界点である．固相は ^{4}He と同様に三相あるがその構造はかなり異なる．三点の位置は $P_C=1.15$ 気圧，$T_C=3.31$ K[32]; $P_1=1608$ 気圧，$T_1=17.78$ K[33]; $P_2=135.44$ 気圧，$T_2=3.138$ K[34].

---

† Pomeranchuk (1950) によって提案され Anufriyev (1965) がはじめて実験をした.

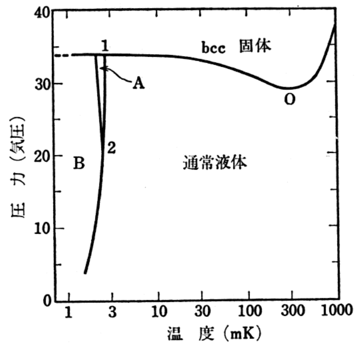


図 2-12 ^{3}He の相図 (2)[31]

図 2-11 の低温低圧部. 横軸は対数スケールである. 融解曲線[35,36] は O 点で極小をもつ. 液相は低温で超流動相に転移する. 超流動相には A と B の二相がある. 三点の位置は $P_0=28.94$ 気圧, $T_0=0.318$ K[35,36]; $P_1=33.92$ 気圧, $T_1=2.60$ mK[37]; $P_2=21.5$ 気圧, $T_2=2.4$ mK[37].

の差 ΔV_m は, ほとんど温度変化がなく, $\Delta V_m \simeq 1.27\ \mathrm{cm^3/mole}$ の程度で液相の方が大きいということが実測されている[31]. したがってエントロピー差 ΔS_m が T_0 で零にならなければならぬ. 高温側では液体のエントロピーが大きく, 低温側では固体の方が大きいことになる. エントロピーは一般に粒子の分布状態が乱雑であればあるほど大きいことになっている. 直観的には固体の中で原子は格子を組んで整然と並んでいる一方, 液体では乱雑な分布をしているので, 温度の高低にかかわらず液体の方がエントロピーが大きいように思えよう. 上の実験結果はこの直観的議論と矛盾している.

^{3}He の原子核は2個の陽子と1個の中性子から出来ている. 奇数個の陽子, 中性子から出来ている原子核はスピンという内部自由度をもつことが知られている. ^{3}He のスピンの大きさは 1/2 であって, その向きは量子化の方向に平行なものと反平行なものという二つの量子状態をとることができる. ^{3}He が格子を作っている固体では, ^{3}He のスピンの間に働く力は小さくて, 一つ一つの原子核は他の核に無関係に二つのスピン状態をとることができる. つまり固体 ^{3}He では原子核の空間分布に乱雑さはないが, スピンの分布が乱雑になっている. 後に示すようにこのときの1モルあたりのエントロピーは

$$S_{m\text{固体}} = R \log 2 \qquad (2\text{-}105)$$

で与えられる．では液体の方はどうなるか．かりに ^{3}He の液体で粒子の間の相互作用を考えないと，^{3}He 粒子はエネルギーの低い状態に一個ずつ入る Fermi 分布という分布をすることになる†．この状態としてはスピンの自由度も考えに入れるので，結局液体では (2-105) で表わされる乱雑さはない．Fermi 分布をしている系に粒子間相互作用の効果を考えに入れても，この結論は変わらない．するとある温度以下で液体のエントロピーが (2-105) よりも小さくなることが期待できる．

液体の低温比熱の実測値を図 2-13 に示す．白丸は水銀柱 15 cm，黒丸は 11.5 気圧，三角は 26.6 気圧である．いずれも零度からほぼ T に比例して増え 0.15 K 付近からかなり平らになる．試みにこの曲線を

$$c=\gamma RT-\varepsilon T^3 \tag{2-106}$$

で近似してみよう．(1-63) から 1 モルあたりのエントロピーは

$$S_{m液体}=\gamma RT-\varepsilon T^3/3 \tag{2-107}$$

となる．定数 ε を $T=T_0$ で (2-107) が (2-105) にひとしくなるように定めれば

$$\varepsilon=3R(\gamma T_0-\log 2)/T_0^3 \tag{2-108}$$

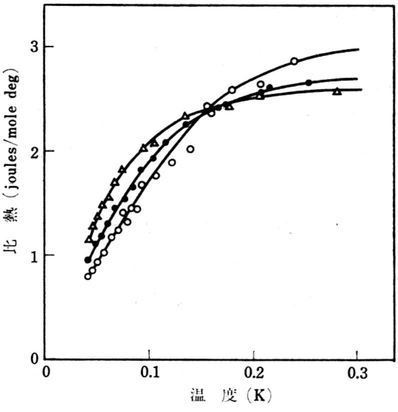


図 2-13 液体 ^{3}He の定圧比熱[38)]

○印は $P=15$ cmHg，●印は $P=11.5$ 気圧，△印は $P=26.6$ 気圧．

† Fermi 分布については第 4 章を見よ．

となる．(2-105) と (2-107) を (2-100) へ代入すると

$$\frac{dP}{dT}=\frac{R}{\Delta V_m}(-\log 2+\gamma T-(\gamma T_0-\log 2)(T/T_0)^3) \tag{2-109}$$

を得る．これを積分すれば

$$P-P_0=\frac{R}{\Delta V_m}(-\log 2\cdot(T-T_0)+(\gamma/2)(T^2-T_0^2) \\ -(\gamma T_0-\log 2)(T^4-T_0^4)/(4T_0^3)) \tag{2-110}$$

$T/T_0=x$ とおいて整理すると

$$(P-P_0)\Delta V_m/(RT_0)-3(\log 2)/4+\gamma T_0/4 \\ =-x\log 2+\gamma T_0x^2/2-(\gamma T_0-\log 2)x^4/4 \tag{2-111}$$

の形になる．

この式に $P_0=28.94$ 気圧†，$T_0=0.318$ K，$\Delta V_m\simeq 1.27\,\mathrm{cm^3/mole}$ の実測値を代入し，圧縮後の圧力として $P=33.92$ 気圧をとる．低温比熱の実測値によれば 28.29 気圧で $\gamma=3.33\,\mathrm{K^{-1}}$ である[39]．高圧になるにつれ γ の値は多少大きくなるが，その変化を無視すると

$$(P-P_0)\Delta V_m/(RT_0)-3(\log 2)/4+\gamma T_0/4=-0.013 \tag{2-112}$$

と左辺が小さくなるので，右辺の x^2 と x^4 の項は無視できて

$$x\simeq 0.013/\log 2=0.019^{\dagger\dagger}, \qquad T\simeq 6\,\mathrm{mK} \tag{2-113}$$

という結果になる．最終温度は mK の領域になることがわかった．

実験では $P=33.92$ 気圧の温度は 2.6 mK で (2-113) よりも更に低い†††．しかし (2-106) の近似をはじめとしていろいろな簡単化をしたあとで(2-113)の評価をしたことを考えると，実験との一致はむしろ非常によいというべきである．

$P=33.92$ 気圧，$T=2.6$ mK というのは図 2-12 にある超流動相がはじまる所である．^{3}He の超流動は 1959 年に理論の予言があり，実験がはじまって 13 年後，1972 年に Pomeranchuk 冷却法によって確認された．

圧力をもっと高くしてより低温の領域になると，固体 ^{3}He の核スピンの間の相互作用が利きはじめて (2-105) の条件が成り立たなくなる．

---

† 1 気圧$=1.013$ bar$=1.013\times 10^6$ dyne/cm^2.

†† $\log 2=0.693$. 自然対数であることに注意.

††† 図 2-12 参照.

2-10 二成分系

二種類の気体を混ぜたり，溶液や固溶体を作ることはよく行なわれるが，そのような二成分系の性質はどのように整理されるだろうか．第一成分 n_1 モルと第二成分 n_2 モルを混合した系のある規模量 X を考える．それは

$$X=X(T,P,n_1,n_2) \tag{2-114}$$

と温度，圧力とモル数の関数である．モル比量 X_1，X_2 を

$$X_1\equiv\partial X/\partial n_1)_{TPn_2},\qquad X_2\equiv\partial X/\partial n_2)_{TPn_1} \tag{2-115}$$

で定義する．これらは強度量であるから T，P とモル分率 x_1

$$x_1\equiv\frac{n_1}{n_1+n_2},\qquad x_2\equiv\frac{n_2}{n_1+n_2},\qquad (x_1+x_2=1) \tag{2-116}$$

だけの関数である．(1-30) を導いたときと同じ議論をくりかえせば

$$X=n_1X_1+n_2X_2 \tag{2-117}$$

の関係を得ることができる．(2-114) の微小変化の間の関係

$$dX=\left.\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{Pn_i}dT+\left.\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{Tn_i}dP+X_1dn_1+X_2dn_2 \tag{2-118}$$

の左辺に (2-117) を代入すると

$$-\left.\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{Pn_i}dT-\left.\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{Tn_i}dP+n_1dX_1+n_2dX_2=0 \tag{2-119}$$

が得られるが，これを一般化された Gibbs-Duhem の式と呼ぶ．T と P が一定のときには (2-116) によって，この式は

$$x_1\left.\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)_{TP}+(1-x_1)\left.\frac{\partial X_2}{\partial x_1}\right)_{TP}=0 \tag{2-120}$$

と書ける．

はじめに二種類の気体を混合する場合を考えよう．経験則として Dalton の法則がある．“各成分の圧力は，他の成分がないとして考えている成分だけが全体積を占めたときの圧力にひとしい” という．これによると第一成分は $P_1=n_1RT/V$ で，第二成分は $P_2=n_2RT/V$，全圧力は $P=P_1+P_2=(n_1+n_2)RT/V$ となるから，(2-1) に対応して次の形の展開が可能であろう．

$$V=(n_1+n_2)RT/P+(n_1+n_2)B+(n_1+n_2)C'P+\cdots \tag{2-121}$$

$\partial\Phi/\partial P)_T=V$ の関係に代入して圧力 P で積分すれば

$$\Phi(T,P)-\Phi(T,P_1)=(n_1+n_2)RT\log\frac{P}{P_1}+(n_1+n_2)B(P-P_1)+\frac{(n_1+n_2)}{2}C'(P^2-P_1{}^2)+\cdots \tag{2-122}$$

P_1 は任意にとれるから $P_1\to 0$ の極限をとる．すると二種類の気体は理想気体と考えてよい場合にあたる．そこで $\Phi(T,P_1)$ を次のように求めよう．

はじめに図 2-14 のように共通の温度 T と圧力 P で二種類の理想気体が仕切り壁で隔てられて存在したとする．全体は断熱壁の中にあり外界との相互作用はない．仕切り壁をとり去ると拡散によって混合が起こるが，外界との作用がないので内部エネルギーは不変である．したがって理想気体であるから (2-20) より温度 T も変わらない．エントロピーはどれだけ増加したであろうか．

混合の過程の代りに次の熱力学過程を経て同じ終状態に至る場合を考える．体積 V_1，V_2 の容器を用意しそれぞれに第一成分，第二成分を入れ，それぞれを第二成分だけを通す膜，第一成分だけを通す膜で蓋をする．実際にそのような膜があるかどうかわからないが，かりにあるとするのである．容器の壁は熱を通すものとしよう．この二つの容器を等温膨脹させてそれぞれの体積を V_1+V_2 にする．次に外界との熱接触を断って容器1を2の中へさし込む．膜

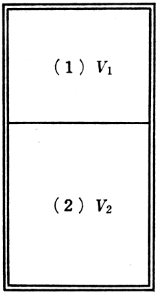


図 2-14　混合前の二種類の理想気体

共通の温度，圧力のもとで二種類の気体が仕切り壁をはさんで接している．第一成分の体積を V_1，第二成分の体積を V_2 とする．

が二つあるから入らないではないかなどということはいわない．このさし込む過程に仕事は必要でない．両成分とも自分が占めている体積は変わらないからである．したがって U も T も S も変わらない．したがってさし込み終わったときの温度ははじめの温度 T にひとしく，この状態は図 2-14 の拡散混合の終状態にひとしい．

第二法則によると S は状態量であるから，拡散混合によるエントロピーの増加は，図 2-15 の過程での増加として計算できる．その増加は等温膨脹の過程だけで起こるから，(1-11) より

$$\Delta S=\int dS=\int\frac{Q}{T}=\int_{V_1}^{V_1+V_2}\frac{P_1dV}{T}+\int_{V_2}^{V_1+V_2}\frac{P_2dV}{T}$$

$$=\int_{V_1}^{V_1+V_2}\frac{n_1R}{V}\,dV+\int_{V_2}^{V_1+V_2}\frac{n_2R}{V}dV$$

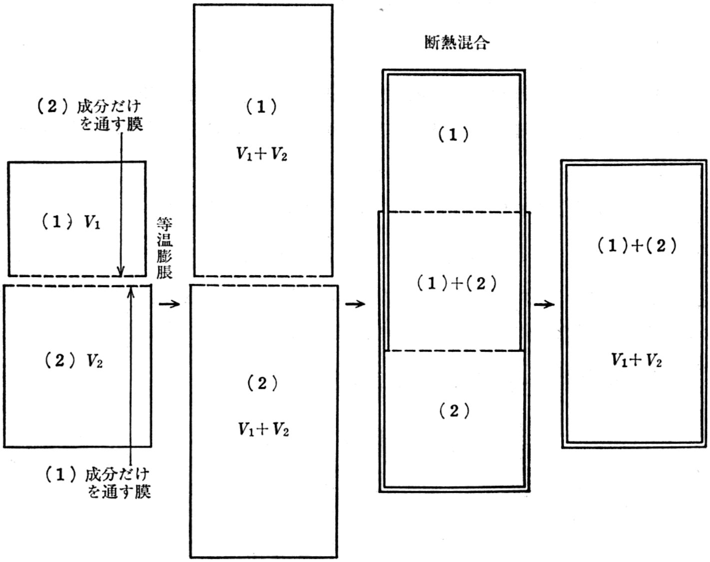


図 2-15 拡散混合と同じ終状態へ達する過程

図 2-14 の仕切り壁をとり去って拡散混合させるのと同じ終状態へ達する過程．(1)，(2) とも理想気体であるから，両過程で内部エネルギーは変わらない．

$$=n_1 R \log \frac{V_1+V_2}{V_1} + n_2 R \log \frac{V_1+V_2}{V_2}$$

$$= -\sum_{i=1,2} n_i R \log x_i \tag{2-123}$$

と計算できる．ここで理想気体の等温過程では内部エネルギー U が不変であること

$$dU = Q - PdV = 0 \tag{2-124}$$

を使った．モル分率 x_i は1よりも小さいので (2-123) の ΔS はいつも正である．混合によって S は増加する訳で (2-123) のことを混合のエントロピーという．

$P_1 \to 0$ の低圧で混合前の熱力学ポテンシャルをそれぞれ $\Phi^1(T, P_1)$, $\Phi^2(T, P_1)$ と書く．混合によって U と V は単に和となり，T と P は不変，S だけが直和の外に混合のエントロピーが加わる．したがって混合後は

$$\Phi(T, P_1) = U - TS + PV = \Phi^1(T, P_1) + \Phi^2(T, P_1) + \sum_i n_i RT \log x_i \tag{2-125}$$

となる．これを (2-122) に代入して一成分系に対する式 (2-4) を使う．一成分系のときの第二ビリアル係数を B_1, B_2 と書くと第三ビリアル係数を無視する近似で

$$\Phi(T, P) = \Phi^1(T, P) + \Phi^2(T, P) + \sum_i n_i RT \log x_i + (n_1(B-B_1) + n_2(B-B_2))P + \cdots \tag{2-126}$$

となる．一成分系の一モルあたりの化学ポテンシャルを $\bar{\mu}_1{}^0$, $\bar{\mu}_2{}^0$ で表わせば ($\bar{\mu} = N_A \mu$)，混合気体中の各成分の化学ポテンシャルは (1-26) から

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_1 &= \left.\frac{\partial \Phi}{\partial n_1}\right)_{TP} = \bar{\mu}_1{}^0(T, P) + RT \log x_1 \\ &\qquad + P \frac{\partial}{\partial n_1}(n_1(B-B_1) + n_2(B-B_2)) + \cdots \\ \bar{\mu}_2 &= \left.\frac{\partial \Phi}{\partial n_2}\right)_{TP} = \bar{\mu}_2{}^0(T, P) + RT \log x_2 \\ &\qquad + P \frac{\partial}{\partial n_2}(n_1(B-B_1) + n_2(B-B_2)) + \cdots \end{aligned} \tag{2-127}$$

で与えられる．

二つの気体が理想気体であるとすると $\mu_i{}^0$ に (2-27) を微分して得られる式

を代入して

$$\overline{\mu}_i = c_P T - RT \log \frac{RT}{P_i} - c_V T \log \frac{T}{T_{0i}}, \qquad (i=1,2) \qquad (2\text{-}128)$$

となる．$P_i \equiv x_i P$ でこれを i 成分の分圧という．

次に液相の二成分系に話を移そう．溶液は溶媒と溶質から出来るが，熱力学的には二つの間に区別はない．各成分の化学ポテンシャル $\overline{\mu}_1$, $\overline{\mu}_2$ がわかれば溶液の性質が議論できる．溶液のときは $\overline{\mu}_i$ の代りに

$$\overline{\mu}_i \equiv RT \log \lambda_i, \qquad (i=1,2) \qquad (2\text{-}129)$$

で定義された絶対活動度 λ_i をよく使う．T, P 一定のときの Gibbs-Duhem の関係 (2-120) は $X=\Phi$ とおいて

$$x_1 \frac{\partial \log \lambda_1}{\partial x_1} + (1-x_1) \frac{\partial \log \lambda_2}{\partial x_1} = 0 \qquad (2\text{-}130)$$

となる．熱力学では λ_i に対しこれ以上の知識が得られないが，(2-130) をみたす簡単な解として

$$\lambda_1 = x_1 \lambda_1^0, \qquad \lambda_2 = (1-x_1) \lambda_2^0 \qquad (2\text{-}131)$$

がある．λ_i^0 は i 成分の純粋液体の絶対活動度である．この条件をみたす仮想的溶液を**理想溶液**という．(2-131) を (2-129) に代入すれば (2-127) を理想気体にしたときと同じ形の式

$$\overline{\mu}_1 = \overline{\mu}_1^0 + RT \log x_1, \qquad \overline{\mu}_2 = \overline{\mu}_2^0 + RT \log (1-x_1) \qquad (2\text{-}132)$$

を得る．これから得られる理想溶液の性質をあげよう．

1) モル比体積は混合によって変わらない．

$$V_i = \left.\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{TP} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_i \partial P} = \frac{\partial \overline{\mu}_i}{\partial P} = \frac{\partial \overline{\mu}_i^0}{\partial P} = V_i^0 \qquad (2\text{-}133)$$

したがって (2-117) から T, P 一定で混合しても体積は変わらない．

2) モル比・熱関数も不変である．

$$W_i = \left.\frac{\partial W}{\partial n_i}\right)_{TP} = \frac{\partial}{\partial n_i}(\Phi + TS) = \overline{\mu}_i + T \left.\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{TP} = \overline{\mu}_i - T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_i \partial T}$$

$$= \overline{\mu}_i - T \frac{\partial \overline{\mu}_i}{\partial T} = \overline{\mu}_i^0 - T \frac{\partial \overline{\mu}_i^0}{\partial T} = W_i^0 \qquad (2\text{-}134)$$

圧力一定の過程での熱の出入は (1-26) から W の変化で与えられる．(2-134) は混合の際に潜熱がないことを示している．

3) T, P 一定で理想気体と同じ混合のエントロピーをもつ．証明は読者

に任すことにする．

4)　溶液が一定体積の真空中へ蒸発し，蒸気圧がある値，飽和蒸気圧に達すると蒸発は停止する．二成分の物質のおのおのについて液体と気体が共存して平衡になっているときの飽和蒸気圧を求めよう．簡単のために気体は理想気体とする．平衡の条件は (1-59) で各成分の化学ポテンシャルが液体と気体でひとしいことである．(2-128) と (2-129) をひとしいとおいて

$$\lambda_i = \frac{P_i}{\bar{P}} \exp(\bar{\mu}_i^+(T)/RT) \qquad (2\text{-}135)$$

を得る．ただし $\bar{P}$ は任意にとった一定の圧力値で $\bar{\mu}_i^+(T)$ は

$$\bar{\mu}_i^+(T) \equiv c_P T - RT \log\frac{RT}{\bar{P}} - c_V T \log\frac{T}{T_{0i}}, \qquad (i=1,2) \qquad (2\text{-}136)$$

で定義された量で T だけの関数である．(2-135) から i 成分の純粋液体の飽和蒸気圧を P_0 とおくと

$$\lambda_i/\lambda_i^0 = P_i/P_i^0 \qquad (2\text{-}137)$$

が導かれる．λ_i として理想溶液の式 (2-131) を入れると

$$P_1 = x_1 P_1^0, \qquad P_2 = (1-x_1) P_2^0 \qquad (2\text{-}138)$$

を得るが，これは Raoult の法則と呼ばれるものである．一般に二つの成分のモル数比 $f \equiv n_1/n_2$ は液体と気体では異なる．液体の値を f_L，気体の値を f_G とおくと

$$f_L = \frac{x_1}{1-x_1} \qquad (2\text{-}139)$$

であり，気体の場合は分圧の定義から

$$f_G = \frac{P_1}{P_2} \qquad (2\text{-}140)$$

である．理想溶液に対しては，(2-138) からこの二つの間に

$$f_G/f_L = P_1(1-x_1)/P_2 x_1 = P_1^0/P_2^0 \qquad (2\text{-}141)$$

の関係が導ける．f_G/f_L は溶液の濃度に無関係な値となる．

5)　図 2-16 に示したように同じ成分から出来ているが濃度が異なる二つの溶液を両端が開いた容器へ入れる．その二つの溶液は膜で仕切られている．その膜は第一成分は自由に通ることができるが第二成分は通れない．このような膜を半透膜という．第一成分の移動が止まって平衡に達した状

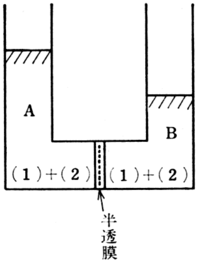


図 2-16 浸透平衡

濃度が異なる二溶液が（1）成分だけを通す半透膜をはさんで接している．（1）成分の A 相での化学ポテンシャルが B 相の化学ポテンシャルにひとしくなるところで平衡に達する．

態の膜の左側の相を A，右側の相を B とする．第一成分については両相の化学ポテンシャルは (1-59) によりひとしいから

$$\lambda_1{}^A=\lambda_1{}^B \tag{2-142}$$

A，B の各相と平衡な気相を仮想的に考えて，そこでの第一成分の分圧を $P_1(P^A, x_1{}^A)$，$P_1(P^B, x_1{}^B)$ と書く．P^A，P^B は A，B 相の全圧力，$x_1{}^A$，$x_1{}^B$ はモル分率である．すると (2-137) により

$$P_1(P^A, x_1{}^A)=P_1(P^B, x_1{}^B) \tag{2-143}$$

となる．一方 (2-137) の対数をとって全圧力で微分すれば

$$\frac{\partial \log P_1}{\partial P}=\frac{\partial \log \lambda_1}{\partial P}=\frac{1}{RT}\frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial P}=\frac{1}{RT}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial n_1}=\frac{1}{RT}\frac{\partial V}{\partial n_1}=\frac{V_1}{RT} \tag{2-144}$$

液相の圧縮率は小さいから V_1 は全圧力によらない常数であるとして P^B から P^A まで積分すると

$$\begin{aligned}\frac{1}{RT}\int_{P^B}^{P^A} V_1{}^A dP=\frac{V_1{}^A}{RT}(P^A-P^B)&=\log\frac{P_1(P^A, x_1{}^A)}{P_1(P^B, x_1{}^A)}\\&=\log\frac{P_1(P^B, x_1{}^B)}{P_1(P^B, x_1{}^A)}\end{aligned} \tag{2-145}$$

が得られる．ここで

$$\Pi \equiv P^A-P^B=\frac{RT}{V_1{}^A}\log\frac{P_1(P^B, x_1{}^B)}{P_1(P^B, x_1{}^A)} \tag{2-146}$$

は浸透平衡での半透膜の両側の圧力差で浸透圧という.

B 相が第一成分だけの純粋液体であったとしよう. すると $x_1^B=1$ である. 理想溶液の式 (2-138) を使うと

$$\Pi=-\frac{RT}{V_1^A}\log x_1^A \qquad (2\text{-}147)$$

で, これは正である.

低温での溶液といえば ^{4}He と ^{3}He の量子溶液のみである. この溶液の熱的性質を調べてみよう.

1) $T=3$ K で ^{3}He を 50% 混合することによって体積が 8.5% 減ることが観測されている[40,41].

2) 混合の際に熱の出入がある. $T=1.05$ K で濃度 8.6% の溶液を作ったところ温度が 0.78 K へ下がった[42]. 混合過程はだいたい吸熱的であるが潜熱は低温になるにつれて小さくなり, 0.05 K で ^{3}He を低濃度で混合すると熱が発生することも実測された[43]. これは ^{3}He 液体中の ^{3}He 原子よりも ^{4}He 中の ^{3}He 原子の方が強く束縛されていることを示す.

3) 溶液の蒸気圧曲線を 1.0 K と 1.8 K に対し図 2-17 に示す. 理想溶液

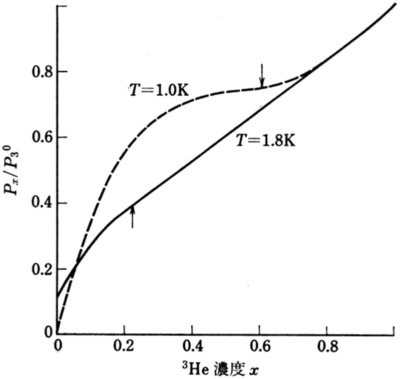


図 2-17　He 溶液の蒸気圧 P_x[44]

x は溶液の ^{3}He モル分率, 矢印は超流動転移点, 理想溶液ならこれらの曲線は直線になるべきものである. P_3^0 は純粋な ^{3}He の飽和蒸気圧, $P_3^0(1.0\text{ K})=8.84$ mmHg, $P_3^0(1.8\text{ K})=102.0$ mmHg.

のときは (2-138) から直線になる筈のものである. 気相と液相のモル数比の割合 f_G/f_L も (2-141) から濃度に無関係になるべきであるが, 実際は濃度が増えると減小する.

このように He 溶液は理想溶液とはかなり違う. 理想溶液よりも少し複雑にしたモデルとして正則溶液というのがある. (2-131) の代りに

$$\boldsymbol{\lambda}_1 = x_1 \boldsymbol{\lambda}_1{}^0 \exp\left(\frac{\omega}{RT}(1-x_1)^2\right), \qquad \boldsymbol{\lambda}_2 = (1-x_1)\boldsymbol{\lambda}_2{}^0 \exp\left(\frac{\omega}{RT}x_1{}^2\right) \tag{2-148}$$

ととったもので, これは Gibbs-Duhem の関係 (2-130) をみたしている. ω は温度によらぬ定数とする. (2-133) 以下の議論をくりかえせば正則溶液の性質として次のことがわかる.

1) 混合によって体積は変わらない.

2) モル比・熱関数は

$$W_1 - W_1{}^0 = \omega(1-x_1)^2 \tag{2-149}$$

と変わる. $\omega>0$ なら吸熱反応, $\omega<0$ なら発熱反応である.

3) エントロピーは理想溶液の場合にひとしい.

4) 蒸気圧は (2-137) より

$$P_1 = \frac{\boldsymbol{\lambda}_1}{\boldsymbol{\lambda}_1{}^0}P_1{}^0 = P_1{}^0 x_1 \exp\left(\frac{\omega}{RT}(1-x_1)^2\right), \qquad P_2 = P_2{}^0(1-x_1)\exp\left(\frac{\omega}{RT}x_1{}^2\right) \tag{2-150}$$

これを (2-141) の最初の関係に使えば

$$f_G/f_L = (P_1{}^0/P_2{}^0)\exp\left(\frac{\omega}{RT}(1-2x_1)\right) \tag{2-151}$$

が得られる.

(2-150) を $\omega/RT=1, -2, 2, 3$ の四つの場合に描いてみると図 2-18 のようになる. 興味があるのは図 2-18 c の $\omega/RT>2$ の場合で二つの曲線が $x_1=x'$, 1/2, x'' の三点で交叉する. (2-137) によれば両成分に対して

$$\boldsymbol{\lambda}_i(T,P,x') = \boldsymbol{\lambda}_i(T,P,x''), \qquad \bar{\mu}_i(T,P,x') = \bar{\mu}_i(T,P,x''), \qquad i=1,2 \tag{2-152}$$

が成立する．したがって溶液は一様な濃度にならずに，濃度 x' と x'' の二つの部分に分離することができる．どちらが熱力学ポテンシャル Φ が小さいかは図 2-18 c を見れば明らかで $x'<x_1<x''$ のときは二相に分かれた方が小さい．実際には点線で示された蒸気分圧は観測されず x' と x'' の点を結んだ直線の部分が観測される．このような二相分離は $\omega>0$ の吸熱混合で $\omega/RT=2$ の温度よりも低いところでのみ起こることはすぐ示せる．$P_1/P_1{}^0=P_2/P_2{}^0$ の解 $x=1/2$ が三重根になる条件を求めてみればよい．

5)　浸透圧は，図 2-16 の B 相が第一成分の純粋液体であるとすると，

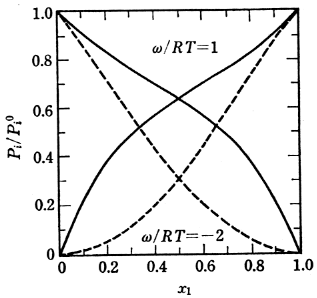


図 2-18 a　正則溶液の蒸気分圧曲線[8)]
x_1 は第一成分のモル分率，実線は $\omega/RT=1$，点線は $\omega/RT=-2$ のとき．

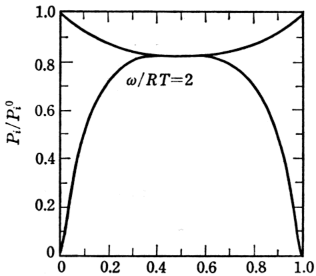


図 2-18 b　正則溶液の蒸気分圧曲線[8)]
x_1 は第一成分のモル分率，$\omega/RT=2$ のとき．

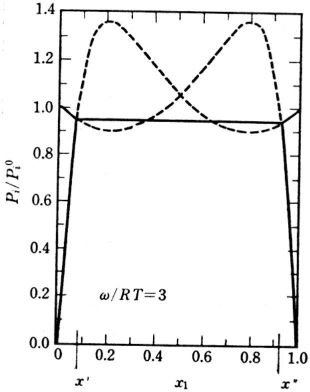


図 2-18 c 正則溶液の蒸気分圧曲線[8)]
$\omega/RT=3$ のとき，モル分率が x' と x'' の二溶液では，二成分の化学ポテンシャルがそれぞれひとしく，その二相は共存できる．実線は安定，点線は不安定である．

(2-150) を (2-146) に代入して

$$\Pi=-\frac{RT}{V_1{}^A}\left\{\log x_1{}^A+\frac{\omega}{RT}(1-x_1{}^A)^2\right\} \tag{2-153}$$

となる．

^{4}He と ^{3}He の溶液を正則溶液の立場から見ると，混合による体積変化はまだ説明できないが，潜熱の存在は説明できる．ただ ω が温度とともに変わり，正の値が温度が低くなるにつれて小さくなるとしなければならない．このように実験的に求めた ω の値から二相分離が起こる温度を推定してみると $\omega/2R\simeq0.7$ K となる．

実測された He 溶液の相図を図 2-19 に示す．実際に 0.86 K 以下で二相に分離することがわかった．一様な濃度をもつ部分も超流動転移線によって通常溶液の相と超流動相に分けられる．これは ^{4}He の一成分系のときにも図 2-5 で既に見た性質である．図 2-19 の著しい特徴は二相分離が $x_1=0.064$ までは起こらないことで，これは正則溶液の性質からはみ出している．この事情は低濃度での混合過程が低温で発熱的になることと密接に関連している．^{3}He の濃度が低い間は，^{3}He 原子は仲間の ^{3}He の中にいるよりは ^{4}He の中

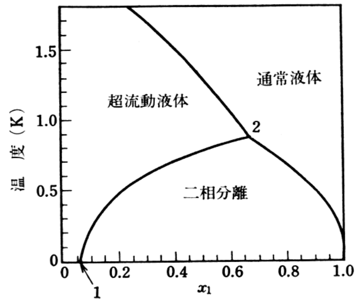


図 2-19　He 溶液の相図[31)]

x_1 は ^{3}He のモル分率，二点の位置は，1：$x_1=0.064$，2：$T=0.86$ K $x_1=0.67$[45~48)].

に入ることを好み，余分のエネルギーを熱として放出して ^{4}He 中の安定な場所へ入りこむ．したがって二相分離は起きない．

He 溶液のこの性質を利用して希釈冷却装置が考案された†．構造の主要な点を図 2-20 に示す．外から ^{3}He の気体を送りこみ，^{4}He 液体で冷やして液体とする．より低温の液体に接して温度を下げながら混合槽に入る．ここの温度は二相分離の領域にあるので ^{3}He は低濃度相へ拡散する．^{3}He にしてみるとこれは蒸発と同じで蒸発の潜熱を周囲から受けとるので，冷却器の働きをする．ただし ^{3}He の方が密度が小さいので蒸発は上から下へ起こる．冷えた溶液中の ^{3}He は熱交換器を通りながら浸透圧の差によって液溜へ入る．この液溜の蒸気を真空ポンプで引くと 90 % ^{3}He の気体が得られる．これを再び注入すれば冷却装置を連続運転することができる．

この場合の浸透圧は混合槽と液溜の間のものであるが (2-146) と違う点は二つあって，一つは混合槽と液溜の温度が異なること，もう一つは半透膜にあたるものが熱交換器に使っている径 1 mm 程度の細管であり，これを自由に通れるのは超流動成分の ^{4}He であるが，もう一つの成分の ^{3}He もある程度通れることである．^{3}He が通れなければ装置の連続運転ができない．

浸透圧を計算する手掛りは超流動成分の ^{4}He はエントロピーを運ばないと

† 可能性は London (1951) によって指摘され Das, De Bruyn Ouboter and Taconis (1965) によってはじめて実験された．

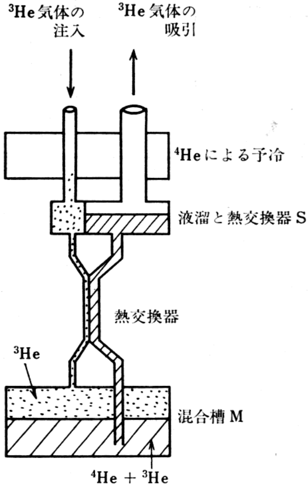


図 2-20 希釈冷却装置の要点

気体で注入された ^{3}He は予冷によって液化され，冷たい成分と熱交換をくりかえして冷却されながら混合槽 M へ入る．ここで ^{4}He が主な溶液中へ‘蒸発’して潜熱を受けとる．冷えた溶液は浸透圧の差によって液溜へ移動する．真空ポンプで吸引するとほとんど ^{3}He の気体をとり出せる．

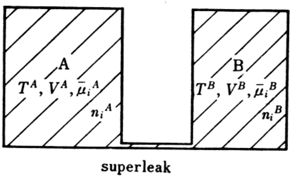


図 2-21 superleak で結ばれた二つの He 溶液

超流動成分の ^{4}He だけが通れる微細管を superleak という．超流動成分を微少量だけ B から A へ移す思考実験によって，^{4}He の化学ポテンシャルが一定であることを導く．

いう事実である．この理由については第 4 章で述べるので，ここでは仮定をして話を進めることにする．するとまず ^{4}He の化学ポテンシャルは温度によらず一定であることを示せる．

体積 V^A，V^B の二つの容器に図 2-21 のように He の溶液が入っていて，

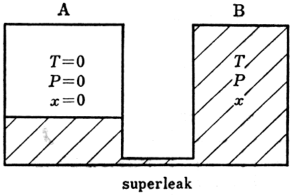


図 2-22 superleak で結ばれた ^{4}He と He 溶液
容器 A には $T=0$, $P\simeq 0$ の ^{4}He が入っている．容器 B には温度 T, モル分率 x の溶液が入っていて，互いに superleak で結ばれている．その圧力差を計算する．B として希釈冷却装置の混合槽 M と液溜 S をそれぞれあてはめれば，M と S の間の圧力差が求まる．

間を ^{4}He だけが通れる微細管で結ぶ．これを superleak という．それぞれの内部エネルギーの変化は (1-21) より

$$dU_A = T^A dS^A - P^A dV^A + \bar{\mu}_3{}^A dn_3{}^A + \bar{\mu}_4{}^A dn_4{}^A$$
$$dU_B = T^B dS^B - P^B dV^B + \bar{\mu}_3{}^B dn_3{}^B + \bar{\mu}_4{}^B dn_4{}^B \qquad (2\text{-}154)$$

である．$\bar{\mu}_3$, $\bar{\mu}_4$ は ^{3}He, ^{4}He の化学ポテンシャル，n_3, n_4 はそのモル数とする．ここで superleak を通して ^{4}He を少し B から A へ移したとしよう．各容器の体積は変わらないから $dV^A = dV^B = 0$ であり，^{4}He はエントロピーを運ばないから $dS^A = dS^B = 0$, ^{3}He は superleak を通れないから $dn_3{}^A = dn_3{}^B = 0$, また $dn_4{}^A = -dn_4{}^B$ である．全エネルギーが不変で $dU_A + dU_B = 0$ ということから

$$\bar{\mu}_4{}^A = \bar{\mu}_4{}^B \qquad (2\text{-}155)$$

で超流動 ^{4}He の化学ポテンシャルは温度，圧力によらず一定であることがわかる．

次に，図 2-22 のように A 容器には $T=0$, $P=0$ の ^{4}He だけが入っていて，B 容器に温度 T, モル分率 x の He 溶液が入っているとする．溶液の圧力 P を求めよう．A, B 相の ^{4}He の化学ポテンシャルの差を

$$\bar{\mu}_4(T,P,x) - \bar{\mu}_4(0,0,0) = \int_0^P \left.\frac{\partial \bar{\mu}_4}{\partial P}\right)_{\substack{T=0\\x=0}} dP + \int_0^T \left.\frac{\partial \bar{\mu}_4}{\partial T}\right)_{\substack{x=0\\P=P}} dT + \int_0^x \left.\frac{\partial \bar{\mu}_4}{\partial x}\right)_{\substack{P=P\\T=T}} dx \qquad (2\text{-}156)$$

で求めることにする．(2-155) から左辺は零である． Maxwell の関係を用いて右辺を書き直すと

$$0=\int_0^P V_4 dP-\int_0^T S_4 dT-\int_0^x \frac{x}{1-x}\left.\frac{\partial \bar{\mu}_3}{\partial x}\right)_{PT} dx \qquad (2\text{-}157)$$

となる． V_4, S_4 は ^{4}He のモル比体積とモル比エントロピーで， 第三項には Gibbs-Duhem の関係 (2-120) を使った． V_4 は P にほぼよらない量とみなせるし， x は 0.06 程度で1にくらべて無視できる．すると (2-157) は

$$P\simeq\frac{1}{V_4}\int_0^x x\left.\frac{\partial \bar{\mu}_3}{\partial x}\right)_{PT} dx+\frac{1}{V_4}\int_0^T S_4 dT \qquad (2\text{-}158)$$

となる．右辺の第一項は等温で濃度差があるための圧力差であるから浸透圧にあたる．第二項は温度差のための効果で fountain pressure と呼ぶ．0.3 K 以下では後者は小さくなる． $\bar{\mu}_3$ として理想溶液の形 (2-132) をとってみると

$$P\simeq RTx/V_4 \qquad (2\text{-}159)$$

が得られる．(2-147) との関係を考えることは読者に任せる．

これを図 2-20 での混合槽 (T^M, P^M, x^M) と液溜 (T^S, P^S, x^S) に適用すれば二つの圧力差として

$$P^M-P^S\simeq\frac{R}{V_4}(T^M x^M-T^S x^S) \qquad (2\text{-}160)$$

を得る． ^{3}He の蒸気をポンプで引かなければこれは零になるべきもので，液溜の温度 T^S に応じて溶液の濃度 x^S が決まる式になる．ポンプによって $x^S=0$ になると圧力差が生じ， これによって ^{3}He が混合槽から液溜へ移動する．かりに $T^M=0.1$ K， $x^M=0.064$ とすると， V_4 を飽和蒸気圧下の ^{4}He の純粋液体の密度 0.145 gr cm^{-3} から評価して[10] $V_4\simeq28$ cm^3 mole^{-1} ととると

$$P^M-P^S\simeq14.5\ \text{mmHg} \qquad (2\text{-}161)$$

を得る．

希釈冷却装置の能力は ^{3}He の混合槽内での蒸発の潜熱によって決まる． 混合は圧力一定 $P\simeq0$ の条件の下で起こるから，潜熱は ^{3}He のモル比・熱関数の差として求まる． ^{3}He の ^{3}He 純粋相と溶液相での化学ポテンシャルはひとしい．

$$\bar{\mu}_3{}^0(T)=\bar{\mu}_3(T,x) \qquad (2\text{-}162)$$

化学ポテンシャルはモル比・熱力学ポテンシャルであるから (1-23) と

(1-25) からモル比・熱関数とモル比・エントロピーに対して

$$W_3(T,x)-W_3{}^0(T)=T(S_3(T,x)-S_3{}^0(T)) \qquad (2\text{-}163)$$

を得る．$S_3{}^0(T)$ は (2-107) の第一項を使うが低圧の場合の測定値は $\gamma=2.11$ K^{-1} である[39)]．$S_3(T,x)$ は ^{4}He 中の ^{3}He を量子理想気体と考えて Fermi 分布のエントロピー (4-34) で評価する．$S_3{}^0(T)$ との違いは絶対零度での化学ポテンシャル μ_0 の差だけである．表 4-2 によると 6.4% 溶液の T_F つまり μ_0 は純粋 ^{3}He のそれの 0.17 倍であるから $S_3(T,x)$ は $S_3{}^0(T)$ の $(0.17)^{-1}=5.9$ 倍と見積もれる．結局

$$W_3(T,x=0.064)-W_3{}^0(T)\simeq 4.9TS_3{}^0(T)\simeq 86T^2\ \text{joule/mole}$$

（T は K での数値）

(2-164)

となる．

この冷却装置が理想的に作れたとして得られる最低温度は何度であろうか．熱の洩れがなくなったとしても，^{3}He が混合槽から液溜へ流れるとき粘性による熱が発生する．その量は管の太さ，長さ，流量などによるので一概にいえないが 10 mK ぐらいまで冷却できることは示せる．実際には連続運転で 5.5 mK，一回だけの希釈によって 3 mK という記録がある．

第3章

統計法則の基礎

3-1 Liouville の定理と Birkhoff の定理[49)]

前章では熱力学の三法則に基づいて作られた簡単な理論が，実験とよく適合することを見た．特に三法則推論の基礎となった前世紀の実験結果の粗さを考えると，現在知られているように極低温の世界にまで有効であるのは信じられぬほど不思議なことである．なぜ熱力学は有効なのだろうか．なぜこの有効さが不思議がられていないのだろうか．この疑問に答えるのがこの章の目的である．

熱力学が対象として考える「物質」の特徴は非常に大きなマクロな体系だということである．それが原子や分子の集まりであれば，それらは互いに力を及ぼし合って，複雑な運動をする．この章では話を簡単にするために，その運動は古典力学の法則に従うとする．量子力学にしたための影響については章末に触れる．

原子や分子の集まりを質点系と考えれば，ある時刻での系の状態はおのおのの質点の位置と運動量を与えることによって定められる．質点の総数を N とすれば三次元空間では $3N$ 個の空間座標 $(q_1, q_2, \cdots, q_{3N})$ と $3N$ 個の運動量 $(p_1, p_2, \cdots, p_{3N})$ を与えることになる．いい換えると $6N$ 次元のユークリッド空間の一点 $(q_1, \cdots, q_{3N}, p_1, \cdots, p_{3N})$ が質点系の一つの力学的状態を表わす．この $6N$ 次元空間を位相空間という．系の力学的状態は古典力学の運動方程式に従って時間とともに変化する．運動方程式の表わし方はいろいろあるが，座標と運動量を変数にするときは Hamilton の運動方程式が便利である†．この方法では質点系を特徴づける Hamiltonian という量 H が $(q_1, \cdots, p_{3N})$ の関数として与えられる．それはエネルギーの次元をもち，それによって運動方程式は

$$\frac{dq_i}{dt}=\frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \frac{dp_i}{dt}=-\frac{\partial H}{\partial q_i}, \qquad (i=1, \cdots, 3N) \tag{3-1}$$

と与えられる．Hamiltonian は特殊な例外を除けば系の全エネルギーにひとしい．

運動方程式に従って状態が変化すれば，それに対応する位相空間の点は軌道をえがく．二つの異なる軌道は決して交わらない．もし交わるとすると，その交点にあたる状態は二種類の時間発展が可能となる．一方，一階の微分方程式 (3-1) は $(q_1, \cdots, p_{3N})$ に対する初期条件を与えれば解がただ一つだけ決まる筈である．軌道が交わらないということから位相空間の各点はただ一つの軌道の上にあることになる．

$(q_1, \cdots, p_{3N})$ で与えられる位相空間の点を P で表わし，$(q_1, \cdots, p_{3N})$ の関数を $f(\mathrm{P})$ と書こう．位相空間の部分空間 Γ があって Γ の中の任意の点 P の軌道がいつも Γ の中にあるとき，部分空間 Γ は不変であるという．

ここで Liouville の定理を証明しよう．定理は次のように述べられる．

質点系の位相空間上の任意の点の集合を M とする．時間 t の間に運動方程式に従って集合 M は集合 M_t へ変化するとする．任意の t に対し，M_t の測度と M の測度とはひとしい．ここで測度というのは $6N$ 次元空間での体積のことで

---

† Hamilton の運動方程式については，付録 D で説明する．

$$M \text{ の測度} \equiv W = \int_M dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N} \tag{3-2}$$

で定義される．積分は集合 M の占める部分空間上で行なわれる．

M_t の測度を $W(t)$ と書く．時刻 t とそれから微小な時間 dt 後の $t+dt$ で，$W(t+dt)=W(t)$ であることを示せばよい．時刻 t で $(q_1(t), \cdots, p_{3N}(t))$ にあった点が dt 後に $(q_1(t+dt), \cdots, p_{3N}(t+dt))$ になったとすると

$$\begin{aligned} W(t+dt) &= \int_{M_{t+dt}} dq_1(t+dt) \cdots dp_{3N}(t+dt) \\ &= \int_{M_t} \frac{D(q_1(t+dt), \cdots, p_{3N}(t+dt))}{D(q_1(t), \quad \cdots, \quad p_{3N}(t))} dq_1(t) \cdots dp_{3N}(t) \end{aligned} \tag{3-3}$$

と書ける．多変数積分の変数変換のときに関数行列式

$$\frac{D(q_1(t+dt), \cdots, p_{3N}(t+dt))}{D(q_1(t), \quad \cdots, \quad p_{3N}(t))} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial q_1(t+dt)}{\partial q_1(t)} & \cdots\cdots & \dfrac{\partial q_1(t+dt)}{\partial p_{3N}(t)} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ \dfrac{\partial p_{3N}(t+dt)}{\partial q_1(t)} & \cdots\cdots & \dfrac{\partial p_{3N}(t+dt)}{\partial p_{3N}(t)} \end{vmatrix} \tag{3-4}$$

が必要なことについては付録 E で説明する．行列式の定義やその性質についても，付録 E を参照されたい． dt は小さいので $(dt)^2$ 以上の高次の項を無視すれば

$$\begin{aligned} q_i(t+dt) &\simeq q_i(t) + \frac{\partial q_i(t)}{\partial t} dt, \\ p_i(t+dt) &\simeq p_i(t) + \frac{\partial p_i(t)}{\partial t} dt \end{aligned} \tag{3-5}$$

であるから，(3-4) に代入すると

$$\frac{D(q_1(t+dt), \cdots, p_{3N}(t+dt))}{D(q_1(t), \quad \cdots, \quad p_{3N}(t))} \simeq \begin{vmatrix} 1+\dfrac{\partial}{\partial q_1}\left(\dfrac{\partial q_1}{\partial t}\right)dt & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1+\dfrac{\partial}{\partial q_2}\left(\dfrac{\partial q_2}{\partial t}\right)dt & \cdots & 0 \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1+\dfrac{\partial}{\partial p_{3N}}\left(\dfrac{\partial p_{3N}}{\partial t}\right)dt \end{vmatrix}$$

$$\simeq 1+\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial q_i}{\partial t}\right)+\frac{\partial}{\partial p_i}\left(\frac{\partial p_i}{\partial t}\right)\right)dt$$

$$=1+\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}-\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i}\right)dt=1 \tag{3-6}$$

と，dt の一次の範囲で関数行列式は1になる． したがって Liouville の定理が証明された．

時刻 $t=0$ での位相空間内の点 P が時刻 t に P_t に動いたとする．$f(\mathrm{P},t)$ を

$$f(\mathrm{P},t)\equiv f(\mathrm{P}_t) \tag{3-7}$$

で定義する．Liouville の定理の系として

$$\int_{M_t} f(\mathrm{P})\,dV=\int_M f(\mathrm{P},t)\,dV \tag{3-8}$$

を証明できる．ここで $dV=dq_1\cdots dp_{3N}$ である（証明略）．

次に Birkhoff の定理を述べよう．位相空間内の測度が有限な不変部分空間を Γ とし，その中で定義された関数を $f(\mathrm{P})$ とする．もし $|f(\mathrm{P})|$ の和が有界なら，つまり

$$\int_\Gamma |f(\mathrm{P})|\,dV=\text{有限} \tag{3-9}$$

であれば点 P を通る軌道上での時間平均

$$\frac{1}{T}\int_0^T f(\mathrm{P},t)\,dt \tag{3-10}$$

の $T\to\infty$ での極限は，Γ 中のほとんどすべての P に対して存在する．

極限が存在するとは，発散して $\pm\infty$ になることもないし，T とともに振動して一つの値に収束しない場合もないという意味である．ほとんどすべてということは，測度零の集合を除いてという意味である．たとえば位相空間が二次元空間だとすると，そこでの測度は面積である．その空間内の曲線を考えると，曲線の二次元的面積は零になる．これが測度零の集合の例であるが，その大きさは，零でない測度をもつ集合とくらべると圧倒的に小さい．

Birkhoff の定理は，$T\to\infty$ で振動しないことを示すのが面倒なのでここでは証明しない．大事なことは位相空間の点 P を通る軌道についての時間平均の存在が，ほとんどすべての点 P に対して保証されていることで，この時間平均

$$\hat{f}(\mathrm{P}) \equiv \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T f(\mathrm{P}, t)\,dt \tag{3-11}$$

が，軌道だけにより，点 P によらないのは明らかである．

3-2 エルゴード問題

ある物理量を実験で測定して理論とくらべる場合を考えてみよう．物理量の値は体系の状態によって決まる．系の状態は位相空間中の点の位置で表わされる．したがって物理量は位相空間上の関数 $f(\mathrm{P})$ である． しかし測定実験は瞬間的に行なわれるのではなく，体系の早い時間変化にくらべると，かなり長い時間を要するのが普通である．測定値は軌道に沿った時間平均になる．ところで任意の時間平均は時間幅のとり方によって値が大きく変わる可能性がある．ただ Birkhoff の定理によると時間幅を非常に長くとると軌道だけによる一定値に近づく．系の早い時間変化が起こる時間よりも測定時間の方がずっと長いような場合には，この極限値を測定値と考えることが正しいであろう．

この長時間平均値は，その物理量の不変な部分空間 Γ 上での平均と関係があるであろうか．これを位相平均といって

$$\bar{f} = \int_\Gamma f(\mathrm{P})\,dV \Big/ \int_\Gamma dV \tag{3-12}$$

で定義する．この二つの平均値が同じものだとすると，理論としては大変な簡単化になる．位相平均を計算するには運動方程式を解く必要はないからである．この長時間平均を位相平均でおき換えることを正当化する問題をエルゴード問題という．

エルゴード問題はどのようにはじまったのであろうか．はじめは Boltzmann によるエルゴード仮設であった[7]． 体系はある時刻にどの状態にあったとしても過去か未来に，同じエネルギー値をもった任意の位相空間の点を必ず通ると仮定した．ところが軌道は交叉することができないから，一つの軌道で多次元空間を埋めることはできない．

そこで代りに擬エルゴード仮設が提案された．軌道は一定エネルギー面を完全にみたしはしないが，その上のあらゆる所で密な点集合を作る．つまり，面上の任意の点をとるとその近くを必ず軌道が通っているというのである．この

仮設が正しいかどうか，正しいとしても時間平均と位相平均が等しいことを示せるかどうか，問題が残っている[50]．Birkhoff は位相空間内の有限体積の不変部分空間が零でない測度をもつ二つの不変部分空間の和と書けないときに，ほとんどすべての点 P に対し任意の位相関数 $f(\mathrm{P})$ の長時間平均と位相平均はひとしいことを示した[49]．

一般に力学系の運動は運動の積分が十分求まれば決めることができる．一次元運動をする一個の粒子の運動はエネルギーという一つの運動の積分の値を与えれば決まる．多粒子系のときによく知られている運動の積分は全エネルギーと全運動量である．多粒子系の運動を決めるにはこの二つの積分だけでは不十分で，第3積分という他の積分も求めなければならない．それは普通は殆んど不可能に近い難しいことなのである．運動の積分が一つ存在すると，その積分の値を指定することによって不変な部分空間を作ることができる．したがってもし多粒子系に第3積分が存在すると，エネルギーと運動量一定の条件で定義された部分空間は，第3積分の値によって二つ以上の不変部分空間に分割できることになる．困ったことに第3積分の有無は一般には判定できないから，与えられた多粒子系が Birkhoff の条件をみたしているかどうか判定できないのである．

以上の議論では考える体系に特有な性質とか，問題とする物理量の性格は何も制限しなかった．実際は熱力学的体系は数多くの自由度をもち，多数の成分の和から出来ている．問題とする物理量も内部エネルギーが各粒子の運動エネルギーの和と二粒子間のポテンシャルエネルギーの和の形に与えられるように，少数の成分だけに関係した項の多数の和という特殊な形をしている．我々の問題とする物理量は例外なくこの形をしている．この場合長時間平均と位相平均がひとしくなることを Khinchin が示した．彼の議論を次に紹介しよう[49]．

多粒子系の力学系としての全エネルギーは $(q_1, \cdots, q_{3N}, p_1, \cdots, p_{3N})$ の関数として

$$E(\mathrm{P})=E(q_1, \cdots, q_{3N}, p_1, \cdots, p_{3N}) \tag{3-13}$$

で与えられる．全エネルギーがある値 E_0 をとる点 P の集合は不変部分空間を作る．その測度を

$$\Omega(E_0)=\int\delta(E(\mathrm{P})-E_0)dV \tag{3-14}$$

で定義する．積分は位相空間全体にわたる．$\delta(x)$ は Dirac のデルタ関数と呼ばれるもので $x\neq 0$ ではいつも零で，$x=0$ を含む任意の領域で積分すると 1 になるものとする．

$$\delta(x)=0,\ \ x\neq 0 \text{ のとき．} \quad \int_{-\infty}^{\infty}\delta(x)\,dx=1 \tag{3-15}$$

この定義から (3-14) には $E(\mathrm{P})=E_0$ の所しか利いていない．(3-14) の dV は (3-8) のように $dV=dq_1\cdots dp_{3N}$ である．この積分変数を変換して，エネルギー $E(\mathrm{P})$ そのものを変数の一つにとることにしよう．$E(\mathrm{P})=E_0$ は $6N$ 次元空間内の一曲面を表わす．その法線の方向は微分幾何学によれば，ベクトル

$$\left(\frac{\partial E(\mathrm{P})}{\partial q_1},\cdots,\frac{\partial E(\mathrm{P})}{\partial q_{3N}},\frac{\partial E(\mathrm{P})}{\partial p_1},\cdots,\frac{\partial E(\mathrm{P})}{\partial p_{3N}}\right)\equiv \mathrm{grad}\,E(\mathrm{P}) \tag{3-16}$$

で与えられる．$E(\mathrm{P})$ 以外に $6N-1$ 個の変数をとらなければならないが，それらを互いに直交するようにとったとしよう．つまり

$$Q_i=Q_i(q_1,\cdots,q_{3N},p_1,\cdots,p_{3N}) \qquad i=1,\cdots,6N-1 \tag{3-17}$$

が変数だとすると，それらの作る曲面の法線方向 $\mathrm{grad}\,Q_i$ が

$$\mathrm{grad}\,E\cdot\mathrm{grad}\,Q_i=0, \qquad \mathrm{grad}\,Q_i\cdot\mathrm{grad}\,Q_j=0 \qquad \text{ただし } i\neq j \tag{3-18}$$

をみたすようにとる．すると積分変数の変換は (3-3) から

$$dV=\left[\frac{D(E,Q_1,\cdots,Q_{6N-1})}{D(q_1,\qquad\cdots,\qquad p_{3N})}\right]^{-1}dE\,dQ_1\cdots dQ_{6N-1} \tag{3-19}$$

となる．この関数行列式は (3-4) と (3-18) から

$$\left[\frac{D(E,Q_1,\cdots,Q_{6N-1})}{D(q_1,\qquad\cdots,\qquad p_{3N})}\right]^2$$

$$=\begin{vmatrix}\dfrac{\partial E}{\partial q_1} & \cdots\cdots\cdots & \dfrac{\partial E}{\partial p_{3N}}\\ \dfrac{\partial Q_1}{\partial q_1} & \cdots\cdots & \dfrac{\partial Q_1}{\partial p_{3N}}\\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots\\ \dfrac{\partial Q_{6N-1}}{\partial q_1} & \cdots\cdots\cdots & \dfrac{\partial Q_{6N-1}}{\partial p_{3N}}\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}\dfrac{\partial E}{\partial q_1} & \dfrac{\partial Q_1}{\partial q_1} & \cdots\cdots & \dfrac{\partial Q_{6N-1}}{\partial q_1}\\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots\\ \dfrac{\partial E}{\partial p_{3N}} & \dfrac{\partial Q_1}{\partial p_{3N}} & \cdots\cdots & \dfrac{\partial Q_{6N-1}}{\partial p_{3N}}\end{vmatrix}$$

$$
=\begin{vmatrix} \mathrm{grad}\,E\cdot\mathrm{grad}\,E & 0 & \cdots\cdots\cdots & 0 \\ 0 & \mathrm{grad}\,Q_1\cdot\mathrm{grad}\,Q_1 & \cdots\cdots\cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots\cdots\cdots & 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots & & \cdots\cdots\cdots & \mathrm{grad}\,Q_{6N-1}\cdot\mathrm{grad}\,Q_{6N-1} \end{vmatrix}
$$

$$
=\left[\,|\mathrm{grad}\,E|\prod_{i=1}^{6N-1}|\mathrm{grad}\,Q_i|\,\right]^2 \tag{3-20}
$$

と求まる．ここで付録 E の行列式の性質を用いた．これを (3-14) へ代入すると dE 積分はデルタ関数の性質によってすぐにできる．また

$$
d\Sigma\equiv\prod_{i=1}^{6N-1}\frac{dQ_i}{|\mathrm{grad}\,Q_i|} \tag{3-21}
$$

は $E(\mathrm{P})=E_0$ の $6N-1$ 次元空間の微小体積である．(3-14) は

$$
\Omega(E_0)=\int_{E(\mathrm{P})=E_0}\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,E|} \tag{3-22}
$$

とその空間内の積分で書ける．

任意の物理量 $f(\mathrm{P})$ の $E(\mathrm{P})=E_0$ 部分空間での位相平均は

$$
\begin{aligned}
\bar{f}&=\frac{1}{\Omega(E_0)}\int f(\mathrm{P})\,\delta(E(\mathrm{P})-E_0)\,dV \\
&=\frac{1}{\Omega(E_0)}\int_{E(\mathrm{P})=E_0}f(\mathrm{P})\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,E|}
\end{aligned} \tag{3-23}
$$

で定義される．

さて，Khinchin の主張は次のように述べられる．(3-11) と (3-23) から $|(\hat{f}(\mathrm{P})/\bar{f})-1|$ を作るとこれが $N^{-1/4}$ より大きいような点 P の集合の相対的測度は $N^{-1/4}$ より小さい．$N^{-1/4}$ が非常に小さい量であることを考えれば，この主張が正しければ時間平均と位相平均は等しいことになる．

この主張を証明するときに大切なことは位相関数の分散を

$$
\langle(\Delta f)^2\rangle\equiv\frac{1}{\Omega(E_0)}\int_{E(\mathrm{P})=E_0}[f(\mathrm{P})-\bar{f}]^2\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,E|} \tag{3-24}
$$

で定義すると，f が前に述べたように少数の成分だけに関係した項の多数の和という特殊な形をしていると

$$
\langle(\Delta f)^2\rangle\simeq kN\qquad(k=\text{定数}) \tag{3-25}
$$

と N に比例した大きさになるという事実である．f が N 個の項の和から

出来ていると $\langle(\Delta f)^2\rangle$ は N^2 の大きさになるような気がするが実はそうではない．(3-25) の証明は後で行なうことにして，これを仮定して Khinchin の主張を証明しよう．

$E(\mathrm{P})=E_0$ の部分空間内で $|(\hat{f}(\mathrm{P})/\bar{f})-1|>k_1N^{-1/4}$, ($k_1$＝定数) であるような点 P の集合を Γ' とする．Γ' の条件は $|\hat{f}(\mathrm{P})-\bar{f}|>k_2N^{3/4}$, ($k_2$＝定数) とも書ける．$\Gamma'$ の測度の上限を次のように計算する．

$$\Gamma' \text{ の測度}=\int_{\Gamma'}\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,E|}<\frac{1}{k_2N^{3/4}}\int_{\Gamma'}|\hat{f}(\mathrm{P})-\bar{f}|\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,E|}$$

$$<\frac{1}{k_2N^{3/4}}\int_{E(\mathrm{P})=E_0}|\hat{f}(\mathrm{P})-\bar{f}|\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,E|}$$

$$\leq\frac{1}{k_2N^{3/4}}\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T dt\int_{E(\mathrm{P})=E_0}|f(\mathrm{P},t)-\bar{f}|\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,E|}$$

$$\overset{\dagger}{=}\frac{1}{k_2N^{3/4}}\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T dt\int_{E(\mathrm{P})=E_0}|f(\mathrm{P})-\bar{f}|\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,E|}$$

$$=\frac{1}{k_2N^{3/4}}\int_{E(\mathrm{P})=E_0}|f(\mathrm{P})-\bar{f}|\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,E|}$$

$$\leq\frac{\Omega(E_0)}{k_2N^{3/4}}\sqrt{\frac{1}{\Omega(E_0)}\int_{E(\mathrm{P})=E_0}|f(\mathrm{P})-\bar{f}|^2\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,E|}}$$

$$=\frac{\Omega(E_0)}{k_2N^{3/4}}\sqrt{kN}=\frac{\sqrt{k}}{k_2N^{1/4}}\Omega(E_0) \tag{3-26}$$

最後の式変形には Schwarz の不等式を使った．不等式については付録 F を参照せよ．(3-26) から

$$\Gamma' \text{ の測度}/\Omega(E_0)=(\sqrt{k}/k_2)N^{-1/4} \tag{3-27}$$

が得られた．

3-3 確率的考え方の導入

前節で議論したように，数多くの自由度をもつ系で，普通考えるような物理量を対象にする限り，その時間平均を位相平均でおき換えることができる．これは系が位相空間の点 P で表わされる状態をとるのを確率事象とみなし，位相空間の部分集合 M 中の点をとる確率を

† ここで Liouville の定理を使っている．

$$\frac{1}{\Omega(E_0)}\int_M \frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\, E|} \tag{3-28}$$

であると定義したことと同等である．位相関数 $f(\mathrm{P})$ の確率事象としての期待値は $(1/\Omega(E_0))\int_{E(\mathrm{P})=E_0} f(\mathrm{P})d\Sigma/|\mathrm{grad}\,E|$ となって位相平均 $\bar{f}$ にひとしくなるからである．

全体系が $(q_1, \cdots, q_{3N}, p_1, \cdots, p_{3N})$ の $6N$ 個の変数で表わされているとき，それが二つの部分系に分けられたとしよう．$(q_1, \cdots, q_{3N_1}, p_1, \cdots, p_{3N_1})$ の $6N_1$ 個の変数は一つの容器に入れられた N_1 個の粒子系を表わし，残りの $6(N-N_1)$ 個の変数は他の容器に入れられた粒子系を表わす．二つの容器は互いに熱的に接触しているとする．全体系のエネルギーは運動の常数で

$$\begin{aligned}E(\mathrm{P}) &= E(q_1, \cdots, q_{3N}, p_1, \cdots, p_{3N})\\ &= E^{(1)}(q_1, \cdots, q_{3N_1}, p_1, \cdots, p_{3N_1}) + E^{(2)}(q_{3N_1+1}, \cdots, q_{3N}, p_{3N_1+1}, \cdots, p_{3N})\\ &= E^{(1)}(\mathrm{P}_1) + E^{(2)}(\mathrm{P}_2) = E_0 \end{aligned}\tag{3-29}$$

と，二つの部分系のエネルギーの和に書ける．部分系の間には熱的接触を表わす相互作用があるが，一般にはそれはごく弱いので，部分系の確率分布を決めるときには無視して差支えない．

Ω 関数は (3-14) の定義から

$$\begin{aligned}\Omega(E_0) &= \int \delta(E^{(1)}(\mathrm{P}_1) + E^{(2)}(\mathrm{P}_2) - E_0)dV\\ &= \int dV_1 dV_2 \int_{-\infty}^{\infty} dE'\delta(E^{(1)}(\mathrm{P}_1) - E_0 + E')\delta(E^{(2)}(\mathrm{P}_2) - E')\\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE'\Omega^{(1)}(E_0 - E')\Omega^{(2)}(E')\end{aligned}\tag{3-30}$$

という合成則をもつ．ここで $dV_1 = dq_1 \cdots dq_{3N_1} dp_1 \cdots dp_{3N_1}$，$dV_2 = dq_{3N_1+1} \cdots dq_{3N} dp_{3N_1+1} \cdots dp_{3N}$，$\mathrm{P}_1 = (q_1, \cdots, q_{3N_1}, p_1, \cdots, p_{3N_1})$，$\mathrm{P}_2 = (q_{3N_1+1}, \cdots, q_{3N}, p_{3N_1+1}, \cdots, p_{3N})$ で

$$\Omega^{(i)}(E') = \int \delta(E^{(i)}(\mathrm{P}_i) - E')dV_i \qquad (i=1, 2) \tag{3-31}$$

は部分系の Ω 関数である．

N_1 個の部分系が $6N_1$ 次元位相空間のある集合 M_1 中の任意の点 P_1 で表わされる状態をとる確率 $P(\mathrm{P}_1 \in M_1)$ を求めよう．$(q_1, \cdots, q_{3N_1}, p_1, \cdots, p_{3N_1})$ だけの関数でそれが M_1 の中にあるときに値1をとり，そうでないときに零に

なる関数を $\varphi(\mathrm{P}_1)$ とすると，(3-28) または (3-14) から

$$P(\mathrm{P}_1 \in M_1) = \frac{1}{\Omega(E_0)} \int_{E(\mathrm{P})=E_0} \varphi(\mathrm{P}_1) \frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\, E|}$$
$$= \frac{1}{\Omega(E_0)} \int \varphi(\mathrm{P}_1) \delta(E(\mathrm{P}) - E_0) dV$$
$$= \frac{1}{\Omega(E_0)} \int \varphi(\mathrm{P}_1) \delta(E^{(1)}(\mathrm{P}_1) + E^{(2)}(\mathrm{P}_2) - E_0) dV_1 dV_2$$
$$= \frac{1}{\Omega(E_0)} \int_{M_1} \Omega^{(2)}(E_0 - E^{(1)}(\mathrm{P}_1)) dV_1 \qquad (3\text{-}32)$$

を得る．

N_1 個の部分系のエネルギー $E^{(1)}(\mathrm{P}_1)$ が，$E_0{}^{(1)} \leq E^{(1)}(\mathrm{P}_1) \leq E_0{}^{(1)} + dE$ の間の値をとる確率は (3-32) から

$$P(E_0{}^{(1)} \leq E^{(1)}(\mathrm{P}_1) \leq E_0{}^{(1)} + dE)$$
$$= \frac{1}{\Omega(E_0)} \int_{E_0{}^{(1)} \leq E^{(1)}(\mathrm{P}_1) \leq E_0{}^{(1)} + dE} \Omega^{(2)}(E_0 - E^{(1)}(\mathrm{P}_1)) dV_1$$
$$= \frac{1}{\Omega(E_0)} \int dV_1 \int_{E_0{}^{(1)}}^{E_0{}^{(1)} + dE} dE' \delta(E^{(1)}(\mathrm{P}_1) - E') \Omega^{(2)}(E_0 - E')$$
$$= \frac{1}{\Omega(E_0)} \int_{E_0{}^{(1)}}^{E_0{}^{(1)} + dE} dE' \Omega^{(1)}(E') \Omega^{(2)}(E_0 - E')$$
$$\simeq \frac{1}{\Omega(E_0)} \Omega^{(1)}(E_0{}^{(1)}) \Omega^{(2)}(E_0 - E_0{}^{(1)}) dE \qquad (3\text{-}33)$$

となるから，確率変数 $E^{(1)}(\mathrm{P}_1)$ が $E_0{}^{(1)}$ という値をとる確率密度は $\Omega^{(1)}(E_0{}^{(1)}) \times \Omega^{(2)}(E_0 - E_0{}^{(1)}) / \Omega(E_0)$ で与えられることがわかる．各部分系に対する Ω 関数がわかれば，任意の位相関数の位相平均を求めることができるのである．

確率的な考え方を導入すると Ω 関数が大切な役割を果たすことがわかった．Ω 関数の Laplace 変換を Φ とすると，(3-14) から

$$\Phi(\beta) \equiv \int_0^\infty \exp(-\beta E_0) \Omega(E_0) dE_0 = \int \exp(-\beta E(\mathrm{P})) dV \qquad (3\text{-}34)$$

となる†．系の全エネルギー $E(\mathrm{P})$ は原点を適当にとって，いつも正であるようにした．β も正である．

---

† (3-34) の E_0 積分を $\Omega(E_0)$ の Laplace 変換という．

全体系が (3-29) のように二つの独立な部分系に分けられるときは (3-34) から明らかなように

$$\Phi(\beta)=\Phi^{(1)}(\beta)\Phi^{(2)}(\beta) \tag{3-35}$$

となる. $\Phi^{(i)}(\beta)$ は

$$\Phi^{(i)}(\beta)=\int \exp\left(-\beta E^{(i)}(\mathrm{P}_i)\right)dV_i, \qquad (i=1,2) \tag{3-36}$$

である.

ここで補助的に

$$U^{(\beta)}(E_0)\equiv\frac{1}{\Phi(\beta)}e^{-\beta E_0}\Omega(E_0) \tag{3-37}$$

という量を考え, 体系のエネルギーが $E_0\leq E(\mathrm{P})\leq E_0+dE$ にある確率密度を表わすと解釈してみよう†. 体系が非常に多くの独立な部分系の和から成っているときには, 合成則を手掛りとして, 中央極限定理を用いて, $U^{(\beta)}(E_0)$ をよい近似で求めることができる.

体系が n 個の独立な部分系から出来ているとしよう. n は巨視的に大きな数であり, 各部分系もまたマクロな熱力学的体系であるとする. 一つの部分系を構成する粒子間には強い相互作用が働いていてもよい. k 番目の部分系の $U^{(\beta)}$ 関数を $U_k{}^{(\beta)}$ と書くと, (3-30) と (3-35) を一般化して

$$U^{(\beta)}(E_0)=\int dE_1\cdots dE_n\delta(E_0-E_1-\cdots-E_n)U_1{}^{(\beta)}(E_1)\cdots U_n{}^{(\beta)}(E_n) \tag{3-38}$$

となる. $U^{(\beta)}(E_0)$ は確率変数 $E_1,\cdots,E_n$ の和が E_0 という値をとる確率密度である.

$U_k{}^{(\beta)}(E_k)$ の Fourier 変換を $g_k(t)$ と書く.

$$g_k(t)\equiv\int_{-\infty}^{\infty}e^{itE_k}U_k{}^{(\beta)}(E_k)dE_k \tag{3-39}$$

するとデルタ関数の表式††

$$\delta(E)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{iEt}dt \tag{3-40}$$

を (3-38) に使うことによって

---

† 我々の考えている系は孤立系なので, エネルギーは一定しており, エネルギーの異なる状態に分布することはない. ここでの分布は単に仮想的なものである.

†† 付録G.

$$U^{(\beta)}(E_0)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-iE_0t}g_1(t)\cdots g_n(t)dt \tag{3-41}$$

を得る．(3-41) の形で与えられた $U^{(\beta)}(E_0)$ が $n\to\infty$ のときにどのような形をとるかを述べるのが中央極限定理である．この定理が成り立つためには，$U_k^{(\beta)}$ がいくつかの条件をみたさなければならない．はじめに確率分布のモーメントが有限でなければならない．m 次のモーメントは $\int_{-\infty}^{\infty}E^mU_k^{(\beta)}(E)dE$ で定義されるが，これらが無限大にならないことが必要である．また $U_k^{(\beta)}$ は k が異なってもそれほど変わらない．つまり独立な部分系は互いにある程度似ているとか，$g_k(0)$ は零ではないとかなどの条件である．普通我々が対象とする力学系の $U_k^{(\beta)}$ はこれらの条件をみたしていると考えてよろしい．

$U_k^{(\beta)}$ がモーメントをもっていることを用いて，$g_k(t)$ を t の冪に展開する．

$$g_k(t)=1+ia_kt-\frac{1}{2}b_kt^2+O(t^3). \tag{3-42}$$

t は1にくらべて小さいとして展開しているので，t^3 以上の小さい項は無視したという意味で $O(t^3)$ と書いた．(3-39) に指数関数の展開公式

$$e^x=1+x+\frac{1}{2}x^2+O(x^3) \tag{3-43}$$

を代入すれば

$$a_k=\int_{-\infty}^{\infty}E_kU_k^{(\beta)}(E_k)dE_k,\qquad b_k=\int_{-\infty}^{\infty}E_k^2U_k^{(\beta)}(E_k)dE_k \tag{3-44}$$

となる．a_k は仮想的な分布 $U_k^{(\beta)}$ におけるエネルギーの平均値であり，

$$c_k\equiv b_k-a_k^2 \tag{3-45}$$

はその分散である．(3-42) を工夫して

$$g_k(t)=\exp\left(\log g_k(t)\right)=\exp\left(ia_kt-\frac{1}{2}c_kt^2+O(t^3)\right)^{\dagger} \tag{3-46}$$

として，(3-41) へ代入すると

$$U^{(\beta)}(E_0)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}dt\exp\left\{i\left(\sum_{k=1}^{n}a_k-E_0\right)t-\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}c_kt^2+O(nt^3)\right\} \tag{3-47}$$

となる．簡単のために

† 対数関数の展開式 $\log(1+x)=x-\frac{x^2}{2}+O(x^3)$ を使った．

$$A_n=\sum_{k=1}^{n}a_k, \qquad C_n=\sum_{k=1}^{n}c_k \tag{3-48}$$

とおくと，これらは n とともに大きくなる量である．(3-43) を nt^3 がまだ1よりも小さいとして使って

$$U^{(\beta)}(E_0)=\frac{1}{\pi}\int_0^\infty dt\, e^{-\frac{1}{2}C_nt^2}\cos((A_n-E_0)t)$$
$$+\frac{i}{\pi}O(n)\int_0^\infty dt\, t^3e^{-\frac{1}{2}C_nt^2}\sin((A_n-E_0)t) \tag{3-49}$$

とする．この t 積分はすぐできて†

$$U^{(\beta)}(E_0)=\frac{1}{\sqrt{2\pi C_n}}\exp\left(-\frac{(A_n-E_0)^2}{2C_n}\right)$$
$$+\frac{i}{\sqrt{2\pi}}O\left(\frac{n}{C_n^2}\right)\frac{(A_n-E_0)}{C_n^{1/2}}\left(3-\frac{(A_n-E_0)^2}{C_n}\right)\exp\left(-\frac{(A_n-E_0)^2}{2C_n}\right) \tag{3-50}$$

となる．エネルギー平均値の和 A_n から $|E_0-A_n|\leq\sqrt{n}$ のところの E_0 を考えていれば，第二項は第一項にくらべ相対的に $n^{-1/2}$ だけ小さい．$|E_0-A_n|\sim n^0$ の領域では，n^{-1} と更に小さくなる．この結論が (3-46) や (3-49) での展開の正当さを保証しているのである．

(3-50) の第二項を無視して (3-37) へ代入すると

$$\Omega(E_0)=\frac{\Phi(\beta)}{\sqrt{2\pi C_n}}\exp\left\{\beta E_0-\frac{(A_n-E_0)^2}{2C_n}\right\} \tag{3-51}$$

と $\Omega(E_0)$ の形が求まる．ただし A_n, C_n と Φ との間には次の関係がある．

$$A_n=\sum_{k=1}^{n}a_k=\sum_{k=1}^{n}\int dE_1\cdots dE_nE_kU_1^{(\beta)}(E_1)\cdots U_n^{(\beta)}(E_n)$$
$$=\int dE_0dE_1\cdots dE_n\delta(E_0-E_1-\cdots-E_n)\cdot E_0U_1^{(\beta)}(E_1)\cdots U_n^{(\beta)}(E_n)$$
$$=\int dE_0E_0U^{(\beta)}(E_0)=-\frac{\partial\log\Phi(\beta)}{\partial\beta} \tag{3-52}$$

同様にして

$$C_n=\frac{\partial^2\log\Phi(\beta)}{\partial\beta^2} \tag{3-53}$$

を得る．

---

† $\int_0^\infty e^{-ax^2}\cos bx dx=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}e^{-b^2/4a}$, $\int_0^\infty e^{-x^2}x^3\sin bx dx=\frac{\sqrt{\pi}\,b}{8}\left(3-\frac{b^2}{2}\right)e^{-b^2/4}$.

以上の結果をまとめよう．沢山の独立な部分系から成る系の不変部分空間の測度 $\Omega(E_0)$ を $E_0 \sim A_n$ の近くで求めるには，各部分系の $\Phi^{(i)}$ 関数を (3-36) で計算してその積として $\Phi(\beta)$ を作る． (3-52) を β を定める方程式として解き，(3-53) から C_n を決めれば $\Omega(E_0)$ が (3-51) で求まる．

付録 H で述べるように $z=\log\Phi(\beta)$ という曲線は常に凸であることを示すことができる．したがって (3-52) という方程式は実解を全くもたないか，もつとすれば一つしかもたない．解をもたないのは，(3-34) で定めたエネルギーの原点とくらべてより小さい A_n をとったときのように物理的でない場合に相当する．実際上は (3-52) はいつも解けて解は一意的であると考えてよい．

(3-51) で βE_0 は n の大きさをもつが，$(A_n-E_0)^2/2C_n$ は $|A_n-E_0|\sim\sqrt{n}$ の場合ですら n^0 の相対的に小さな量である．

3-4 小さな部分系内の分布

ここで大きな外界と熱接触している小さな部分系内の分布を考えよう．この場合の外界を熱浴ということがある．この外界も含めた全体系は孤立系であって，その軌道は位相空間の全エネルギー一定の部分空間内にあり，ある時刻にその中の一点を占めるのは，確率事象として理解することが可能であった．そのとき小さな部分系がその位相空間の点 P_1 をとる確率密度は (3-32) で $\Omega(E_0)^{-1}\Omega^{(2)}(E_0-E^{(1)}(P_1))$ で与えられた．$\Omega^{(2)}$ は外界の Ω 関数である．

小さな部分系と外界との間に力学的相互作用は考えない．全系のエネルギーは (3-29) のように二つのエネルギーの和として与えられる．いい換えれば小さな部分系内の分布は外界の力学的性質には関係なしに決まる．したがって簡単のために外界は数多くの独立な部分系の集合より成ると考えよう．すると $\Omega(E_0)$ や $\Omega^{(2)}$ として中央極限定理を使った前節の結果がそのまま使えるであろう．

(3-38) で $U_1^{(\beta)}(E_1)$ が小さな部分系に対応するもので $U_2^{(\beta)}$ から $U_n^{(\beta)}$ までが外界にあたると考えると，(3-51) で $E_0=A_n$ ととって

$$\Omega(E_0)=\frac{\Phi(\beta)}{\sqrt{2\pi C_n}}e^{\beta E_0} \tag{3-54}$$

である．E_0 と β, C_n の間には

$$E_0=-\frac{\partial \log \Phi(\beta)}{\partial\beta}, \qquad C_n=\frac{\partial^2 \log \Phi(\beta)}{\partial\beta^2} \tag{3-55}$$

の関係がある．同様に

$$\Omega^{(2)}(E_0-E^{(1)}(\mathrm{P}_1))=\frac{\Phi^{(2)}(\beta)}{\sqrt{2\pi C_n^{(2)}}}\exp\left(\beta(E_0-E^{(1)}(\mathrm{P}_1))\right) \tag{3-56}$$

ここで (3-51) の $(A_n-E_0)^2/2C_n$ の項は小さいから無視した．また (3-48) から

$$C_n^{(2)}=\sum_{k=2}^{n}c_k=C_n-c_1\simeq C_n \tag{3-57}$$

と，1 に対し n^{-1} を無視する範囲で $C_n^{(2)}$ と C_n はひとしいことがわかる．求める確率密度は

$$\text{部分系が } \mathrm{P}_1 \text{ をとる確率密度}=\frac{\Omega^{(2)}(E_0-E^{(1)}(\mathrm{P}_1))}{\Omega(E_0)}$$

$$=\frac{\Phi^{(2)}(\beta)}{\Phi(\beta)}e^{-\beta E^{(1)}(\mathrm{P}_1)}=\frac{1}{\Phi^{(1)}(\beta)}e^{-\beta E^{(1)}(\mathrm{P}_1)} \tag{3-58}$$

で与えられる．β を決める式は (3-55) であるが，n^{-1} を無視する範囲で (3-48), (3-35) から

$$\begin{aligned} &E_0=A_n=\sum_{k=1}^{n}a_k=A_n^{(2)}+a_1\simeq A_n^{(2)}\equiv E_0^{(2)}, \\ &\log \Phi(\beta)=\log \Phi^{(1)}(\beta)+\log \Phi^{(2)}(\beta)\sim\log \Phi^{(2)}(\beta) \end{aligned} \tag{3-59}$$

であるから

$$E_0^{(2)}=-\frac{\partial \log \Phi^{(2)}(\beta)}{\partial\beta} \tag{3-60}$$

と外界の条件によって β が決められることになる．

部分系のエネルギー $E^{(1)}(\mathrm{P}_1)$ が $E_0^{(1)}$ という値をとる確率密度は (3-33) で $\Omega^{(1)}(E_0^{(1)})\Omega^{(2)}(E_0-E_0^{(1)})/\Omega(E_0)$ であったから (3-54), (3-56) を代入すれば $\Omega^{(1)}(E_0^{(1)})e^{-\beta E_0^{(1)}}/\Phi^{(1)}(\beta)$ と前に仮想的に考えた分布の確率密度 $U_1^{(\beta)}(E_0^{(1)})$ に一致することがわかる．

この章で得られたこれまでの主な結論をまとめておこう．

（1） 体系が孤立系であれば，位相空間内のエネルギー一定の不変部分空間内に確率密度

$$1/(\Omega(E_0)\,|\mathrm{grad}\,E|) \tag{3-61}$$

をもって分布する．これをミクロカノニカル分布という．

（2） 体系が外界と熱接触しているときは位相空間内に

$$\exp(-\beta E(\mathrm{P}))/\Phi(\beta) \tag{3-62}$$

という確率密度で分布する．β は外界の状態によって決まる．これをカノニカル分布という．

全エネルギー以外にも運動の積分があるときに上の議論を拡張するのは容易である．

3-5 熱力学との関係

いままでの議論で，巨視的に大きな体系の，沢山の項の和で与えられるような位相関数だけを考えている限り，エルゴード定理が実際上成り立ち，それから孤立系に対してミクロカノニカル分布が，外界と接触している系に対してカノニカル分布が成り立つことを示した．カノニカル分布の式の中には外界の状態だけによって決まるパラメタ β が含まれている． 一方熱力学では熱力学的状態は温度や圧力などいくつかの変数を指定すれば決まる．分布則の簡単な形から見て β とこれらの変数の間には関係があるに違いない． その関係を見出すのがこの節の目的である．

熱力学は三個の基本法則の上に成り立っている．第一法則は（1-1）で次のように述べられた．断熱壁で囲まれた系を熱力学的状態 A から B へ変化させるために必要な仕事 R は途中の変化のしかたには無関係に

$$R = E(\mathrm{B}) - E(\mathrm{A}) \tag{3-63}$$

の形に与えられる．$E(\mathrm{A})$，$E(\mathrm{B})$ は状態量で系の A，B におけるエネルギーである．

この第一法則はエネルギーの保存則に他ならない．熱力学を力学的に基礎づけようとする理論はいつもこの性質をもっている．

断熱壁で囲まれた系に対して仕事をするには，体積を変化させるか，壁の外

の電荷分布，電流分布を変えて電場や磁場を変化させることなどが考えられる．後者の場合には外界が系に及ぼす‘力’ $X_i^{(e)}$ とそれに対応する‘座標’ x_i という概念を導入して微小な変化に対しては

$$R=-PdV+\sum_i X_i^{(e)}dx_i \tag{3-64}$$

と一般的に書くことができる．i はいくつかの力が働くときに，それを区別する添数である．dx_i は場の強さの変化など外部のパラメタの変化の度合を表わす．

これらのパラメタは体系の運動を記述する Hamiltonian H の中にパラメタとして含まれる．その Hamiltonian から力学系としての体系に働く力 X_i を

$$X_i=X_i(q_1,\cdots,q_{3N},p_1,\cdots,p_{3N})\equiv\partial H/\partial x_i \tag{3-65}$$

で定義する．一つの x_i が長い時間 T の間に一様に $x_i\to x_i+\Delta x_i$ と増えたとしよう．体系は断熱壁で囲まれているので，統計力学的にはミクロカノニカルな分布をしている．時刻 $t=0$ で位相空間の点 P にあった体系のエネルギーは x_i の変化によって

$$\begin{aligned}R&=\int_0^T\frac{dH}{dt}dt=\int_0^T\left\{\sum_i\frac{\partial H}{\partial p_i}\dot{p}_i+\sum_i\frac{\partial H}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial H}{\partial x_i}\dot{x}_i\right\}dt\\&=\frac{\Delta x_i}{T}\int_0^T\frac{\partial H}{\partial x_i}dt=\frac{\Delta x_i}{T}\int_0^T X_i dt=\Delta x_i\hat{X}_i\end{aligned} \tag{3-66}$$

だけ増加する．ここで Hamilton の運動方程式 (3-1) を用い，また $T\to\infty$ を考えて長時間平均 (3-11) を導入した．X_i が独立な多数の部分系の項の直和の形であれば，ミクロカノニカルな分布では長時間平均を位相平均でおき換えることができる．外部パラメタの変化によって軌道ははじめの等エネルギー面からずれてくるが，そのずれは Δx_i の大きさに比例する．エネルギーの増加 R を Δx_i の一次の項まで求めようとする限りこの等エネルギー面のずれは考えなくてよく，位相平均ははじめの等エネルギー面についてとればよい．したがって (3-66) は

$$R=\Delta x_i\bar{X}_i \tag{3-67}$$

となり，(3-64) とくらべると熱力学での外力 $X_i^{(e)}$ は

$$X_i^{(e)}=\bar{X}_i=\overline{\partial H/\partial x_i}=\overline{\partial E(\mathrm{P})/\partial x_i} \tag{3-68}$$

であることがわかる．付録 D で述べるように，Hamiltonian H と全エネル

ギー $E(\mathrm{P})$ はひとしい.

このようにして外界が体系に及ぼす力 X_i に対しても，エルゴード定理が実質的に成立し，熱力学での外力は力学的外力の位相平均にひとしいことが示された．すると再び，体系がある状態をとることを確率事象と考え直すことができる．大きな孤立系の中の小さな部分系に着目すると外力のパラメタの変化 dx_i によって部分系が受ける平均の仕事は (3-62) から

$$R=\sum_i \frac{\Delta x_i}{\Phi(\beta)}\int X_i e^{-\beta E(\mathrm{P})}dV=\sum_i \frac{\Delta x_i}{\Phi(\beta)}\int \frac{\partial E(\mathrm{P})}{\partial x_i}e^{-\beta E(\mathrm{P})}dV \tag{3-69}$$

となる．この式は $\Phi(\beta)$ の定義式 (3-34) を使えば

$$R=-\sum_i \frac{\Delta x_i}{\beta\Phi(\beta)}\ \frac{\partial \Phi(\beta)}{\partial x_i}=-\frac{1}{\beta}\sum_i \frac{\partial \log \Phi(\beta)}{\partial x_i}dx_i \tag{3-70}$$

と書ける．

熱力学の第二法則を復習しよう．外界との間に熱の出入のある可逆な過程で，体系に吸収された熱量 Q は (1-2) より

$$Q=E(\mathrm{B})-E(\mathrm{A})-R \tag{3-71}$$

で定義される．Q に対し積分因子 T^{-1} を適当にとると

$$dS=Q/T \tag{3-72}$$

が完全微分になると (1-11) で述べられた．

ここで Q を求めてみよう．可逆な過程の間に体系は外から仕事をされ熱が出入りする． 過程が終わったあとで体系はパラメタの値が $\beta+d\beta$ であるような外界と平衡になったとしよう．系のエネルギー平均値は (3-62) から

$$\frac{1}{\Phi(\beta)}\int E(\mathrm{P})e^{-\beta E(\mathrm{P})}dV=-\frac{\partial \log \Phi}{\partial \beta}\equiv E(\beta, x_i) \tag{3-73}$$

であるから，可逆な過程による変化は

$$E(\mathrm{B})-E(\mathrm{A})=\frac{\partial E(\beta, x_i)}{\partial \beta}d\beta+\sum_i \frac{\partial E(\beta, x_i)}{\partial x_i}dx_i{}^{\dagger} \tag{3-74}$$

である．(3-70) と (3-74) を (3-71) へ代入すれば

$$Q=\frac{\partial E(\beta, x_i)}{\partial \beta}d\beta+\sum_i \frac{\partial E(\beta, x_j)}{\partial x_i}dx_i+\frac{1}{\beta}\sum_i \frac{\partial \log \Phi(\beta)}{\partial x_i}dx_i$$

---

† この第二項は仕事 R とは異なる．もう一つの変数が β であってエントロピー S ではないからである．

$$=\frac{\partial E(\beta, x_i)}{\partial \beta}d\beta+\sum_i \frac{\partial E(\beta, x_j)}{\partial x_i}dx_i$$

$$+\frac{1}{\beta}\left(d\log \Phi(\beta)-\frac{\partial \log \Phi(\beta)}{\partial \beta}d\beta\right)$$

$$=\frac{\partial E(\beta, x_i)}{\partial \beta}d\beta+\frac{E(\beta, x_i)}{\beta}d\beta+\sum_i \frac{\partial E(\beta, x_j)}{\partial x_i}dx_i+\frac{1}{\beta}d\log \Phi(\beta)$$

$$=\frac{1}{\beta}\ \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta E(\beta, x_i))d\beta+\frac{1}{\beta}\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}(\beta E(\beta, x_j))dx_i+\frac{1}{\beta}d\log \Phi(\beta)$$

$$=\frac{1}{\beta}d(\beta E(\beta, x_i)+\log \Phi(\beta)) \tag{3-75}$$

となるから，βQ は完全微分になる．(3-72) より β は T^{-1} に比例する．この比例関係を

$$\beta=1/(kT) \tag{3-76}$$

とおく．第1章で述べたように絶対温度のスケールを水の三重点によって定めると，(3-76) は Boltzmann 定数 k を定める式になる．更にエントロピーは付加常数を除いて

$$S=k(\beta E(\beta, x_i)+\log \Phi(\beta))=k\left(\log \Phi(\beta)-\beta\frac{\partial \log \Phi(\beta)}{\partial \beta}\right) \tag{3-77}$$

で与えられる．

以上の結果を理想気体に応用してみよう．理想気体とは，粒子間の相互作用が無視できるほど希薄な気体のことであるから，Hamiltonian は

$$H=E(\mathrm{P})=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m} \tag{3-78}$$

と運動エネルギーからのみ成る．これを (3-34) に代入し，(3-50) で用いた積分公式を再び用いると

$$\Phi(\beta)=V^N\left[\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right)dp\right]^{3N}=[V(2m\pi/\beta)^{3/2}]^N \tag{3-79}$$

を得る．エネルギーの平均値は (3-73) から

$$E=3N/2\beta=3NkT/2 \tag{3-80}$$

で (2-21) にひとしくなり，状態方程式は (1-18) と，(3-70) で $x_1=V$ とおくことにより，

$$P=\frac{1}{\beta}\ \frac{\partial \log \Phi(\beta)}{\partial V}=\frac{N}{\beta V}=\frac{NkT}{V} \tag{3-81}$$

と（2-12）に一致した．ガス定数が質量 m を含まないので，気体の種類によらない普遍定数であることが示された訳である．エントロピーは（3-77）より

$$S=Nk(\log V+(3/2)\log T+(3/2)(\log 2\pi mk+1)) \tag{3-82}$$

となる．（2-26）とくらべると log の中の V が V/N になっていないことが差で，エントロピーが規模量でなくなっている．この点については後に量子力学の効果を考えるときに議論することにしよう．

熱力学第二法則には，（1-11）に示されたようにエントロピーの性質として三つの規定があった．第一は S が状態量であることであるが，これは (3-77) の Φ が β と x_i だけの関数であるから自然にみたされている．第二の性質は全系のエントロピーが部分系のエントロピーの和であるということである．これは Φ の性質としては（3-35）である．第三は変化を

$$dS=d_eS+d_iS, \qquad d_eS=Q/T \tag{3-83}$$

と書いたとき，自然な過程では $d_iS>0$，可逆な過程では $d_iS=0$ といういわゆるエントロピー増大の法則である．（3-77）で定義した S はこの法則をみたしているだろうか．

最も簡単な自然な過程について見てみよう．はじめにエネルギー $E^{(1)}$，β が $\beta^{(1)}$，エントロピー $S^{(1)}$ をもった系（1）と，$E^{(2)}$，$\beta^{(2)}$，$S^{(2)}$ をもった系（2）を熱接触させる．全体として熱平衡に達したときの値を $E=E^{(1)}+E^{(2)}$，β，S とする．（3-77）から

$$\begin{aligned}S^{(1)}&=k(\beta^{(1)}E^{(1)}(\beta^{(1)},x_i)+\log\Phi^{(1)}(\beta^{(1)}))\\ S^{(2)}&=k(\beta^{(2)}E^{(2)}(\beta^{(2)},x_i)+\log\Phi^{(2)}(\beta^{(2)}))\end{aligned} \tag{3-84}$$

である．ここでかりに

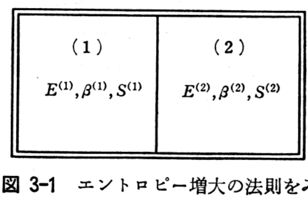


図 3-1　エントロピー増大の法則をみたすことの証明

異なる温度をもった二つの系（1），（2）を熱接触させて，エントロピーの変化を計算する．

$$S'(\beta)\equiv k(\beta E^{(1)}(\beta^{(1)}, x_i)+\log \Phi^{(1)}(\beta)) \tag{3-85}$$

という量を考えてみよう．

$$\frac{dS'(\beta)}{d\beta}=k\left(E^{(1)}(\beta^{(1)}, x_i)+\frac{\partial \log \Phi^{(1)}(\beta)}{\partial \beta}\right) \tag{3-86}$$

であるから，右辺は $\beta=\beta^{(1)}$ で零になり $\beta^{(1)}$ は極値を与える．二階微分は

$$\frac{d^2S'(\beta)}{d\beta^2}=k\frac{\partial^2 \log \Phi^{(1)}(\beta)}{\partial \beta^2} \tag{3-87}$$

でこれは付録 H に示されるように正であるから $\beta^{(1)}$ での極値は極小である．同じ議論を（2）に対しても行なえば

$$\begin{aligned} S^{(1)}&\leq k(\beta E^{(1)}(\beta^{(1)}, x_i)+\log \Phi^{(1)}(\beta)),\\ S^{(2)}&\leq k(\beta E^{(2)}(\beta^{(2)}, x_i)+\log \Phi^{(2)}(\beta)) \end{aligned} \tag{3-88}$$

で，二つの式を加えれば

$$S^{(1)}+S^{(2)}\leq k(\beta E+\log \Phi(\beta))=S \tag{3-89}$$

で，これはエントロピー増大の法則である．

3-6　物理量の分散†

統計法則の基礎に関する以上の議論は一つの仮定を前提としていた．それは位相関数で表わされた物理量の時間平均と位相平均がひとしいことを Khinchin に従って議論したときに使った仮定である．(3-24) で定義された位相関数 f の分散は，f が少数の成分だけに関係した多数の項の和という特殊な形をしていると，項の数 N の大きさになるというのであった．

この仮定の正しさを論理に矛盾がないことを示すことによって証明しよう．つまり仮定が正しいとして導いた分布則を用いて分散を計算し，その結果が仮定に適合することを示そうという訳である．我々の系は N 個の粒子から成るとする．f はここでは簡単のために一つ一つの粒子のみによる項の N 個の和から出来ているとしよう．式で書けば

$$f(\mathrm{P})=\sum_{i=1}^{N} f_i(\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{p}_i), \qquad \boldsymbol{q}_i=(q_{3i-2}, q_{3i-1}, q_{3i}),\ \ \boldsymbol{p}_i=(p_{3i-2}, p_{3i-1}, p_{3i}) \tag{3-90}$$

† この節は面倒な議論をするからとばして読んでも差支えない．

という場合である．数多くの物理量はこの形をもっているが，相互作用のある系のエネルギーなどはもう少し複雑である．そのような場合にこの節の議論を適用してみるのは読者に任せることにする．

(3-90) の位相平均 (3-23) は

$$\bar{f}=\sum_{i=1}^{N}\bar{f}_i \tag{3-91}$$

であるから，分散 (3-24) は

$$\begin{aligned}\langle(\Delta f)^2\rangle=&\frac{1}{\Omega(E_0)}\sum_{i=1}^{N}\int_{E(\mathrm{P})=E_0}(f_i-\bar{f}_i)^2\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,E|}\\&+\frac{1}{\Omega(E_0)}\sum_{i\neq j}\int_{E(\mathrm{P})=E_0}(f_i-\bar{f}_i)(f_j-\bar{f}_j)\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,E|}\end{aligned} \tag{3-92}$$

となる．右辺第一項の各項は粒子 i だけに関係する量の平均だから 1 の大きさの量で，i についての和をとると全体として N の大きさになる．第二項は項の数が N^2 あるから各項が 1 の大きさなら全体として N^2 になってしまう．しかし実際にはそうはならない．もし i 粒子と j 粒子の間に相関がなければ，平均は独立にとることができて第二項は零になってしまう．現実にはこの二粒子の間に二種類の相関がある．一つは系全体のエネルギーが E_0 という与えられた値をもつという条件に由来するもので，もう一つは二つの粒子間の力学的相互作用である．

体系の粒子数 N が非常に大きくなると，この二種類の相関とも効果は弱くなる．全エネルギーの値が一定だといっても，一つの粒子のエネルギーが変わったために他の特定の一粒子がそれに応じて状態を変えなくてはならなくなる可能性は稀になる．力学的相関の方では，粒子数が増えるということは密度を一定にして体積を増すことにあたるから，特定の二粒子が衝突する可能性は減り，相関も小さくなる．この効果を一般的に見ることは面倒なので，ここでは粒子間の相互作用が小さい場合に議論しよう．体系の Hamiltonian を

$$H=H_0+U(\boldsymbol{q}_1,\cdots,\boldsymbol{q}_N),\qquad H_0=\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} \tag{3-93}$$

と書く．ポテンシャルエネルギーは粒子間の力が二体力の和であるとして

$$U(\boldsymbol{q}_1,\cdots,\boldsymbol{q}_N)=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}v(\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_j) \tag{3-94}$$

とする．

ここでは v が小さいとして v の一次の効果まで考える．また v は短距離型であってある距離 r_0 よりも $|\boldsymbol{q}|$ が大きくなると $v(\boldsymbol{q})=0$ であるとする．(2-67) や (2-68) の剛体球や Lennard-Jones ポテンシャルのように $|\boldsymbol{q}|$ の小さい所で非常に大きくなるものや，Coulomb 相互作用のような長距離型のものは，それぞれ特別な議論が必要である．

二体力のポテンシャルがそのような特別なものでない場合でも v の一次の項までの議論で仮定を証明できたことにはならない．しかしより高次の項に対しても本質的に同じ議論が成り立つことが推測できるのではないかと思われる．(3-92) の第二項は (3-23) により

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\Omega(E_0)}\int_{H=E_0}(f_i-\bar{f}_i)(f_j-\bar{f}_j)\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,H|}\\&=\frac{1}{\Omega(E_0)}\int(f_i-\bar{f}_i)(f_j-\bar{f}_j)\delta(H_0+U-E_0)dV\\&\simeq\frac{1}{\Omega(E_0)}\int_{H_0=E_0}(f_i-\bar{f}_i)(f_j-\bar{f}_j)\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,H_0|}\\&\quad-\frac{1}{\Omega(E_0)}\frac{d}{dE_0}\int(f_i-\bar{f}_i)(f_j-\bar{f}_j)U\delta(H_0-E_0)dV\end{aligned}\tag{3-95}$$

と展開できる．第一項は全エネルギー一定の条件のための相関，第二項はそれに力学的相関が加わったものである．分母の $\Omega(E_0)$ は全エネルギー H が E という値をとる部分空間の測度であるが，N に関する大きさを問題にする限り，それは H_0 が E_0 という値をとる部分空間の測度 $\Omega'(E_0)$ と差がないから $\Omega'(E_0)$ でおき換えよう．

(3-95) の第一項を考えると粒子間に力学的相関がないから (3-32) が使えて

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\Omega'(E_0)}\int_{H_0=E_0}(f_i-\bar{f}_i)(f_j-\bar{f}_j)\frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\,H_0|}\\&=\frac{1}{\Omega'(E_0)}\int(f_i-\bar{f}_i)(f_j-\bar{f}_j)\Omega'^{(ij)}\left(E_0-\frac{\boldsymbol{p}_i^2+\boldsymbol{p}_j^2}{2m}\right)d\boldsymbol{q}_id\boldsymbol{q}_jd\boldsymbol{p}_id\boldsymbol{p}_j\end{aligned}\tag{3-96}$$

となる．$\Omega'^{(ij)}$ は i, j の二粒子を除いた系の Ω 関数である．粒子間に力学的相関がないことから $\Omega'(E_0)$ と $\Omega'^{(ij)}$ に中央極限定理を用いることができる．(3-51) より

$$\Omega'(E_0)=\frac{\Phi(\beta)}{\sqrt{2\pi C_N}}\exp(\beta E_0) \tag{3-97}$$

ここで β と C_N は (3-52), (3-53) より

$$E_0=-\frac{\partial\log\Phi(\beta)}{\partial\beta},\qquad C_N=\frac{\partial^2\log\Phi(\beta)}{\delta\beta^2} \tag{3-98}$$

で決まる. 同じ β を用いて

$$\Omega'^{(ij)}\left(E_0-\frac{\boldsymbol{p}_i{}^2+\boldsymbol{p}_j{}^2}{2m}\right)=\frac{\Phi^{(ij)}(\beta)}{\sqrt{2\pi C^{(ij)}}}$$
$$\times\exp\left(\beta\left(E_0-\frac{\boldsymbol{p}_i{}^2+\boldsymbol{p}_j{}^2}{2m}\right)-\frac{1}{2C^{(ij)}}\left(\frac{\boldsymbol{p}_i{}^2+\boldsymbol{p}_j{}^2-\overline{\boldsymbol{p}_i{}^2}-\overline{\boldsymbol{p}_j{}^2}}{2m}\right)\right)^2 \tag{3-99}$$

ここで (3-35) より

$$\Phi(\beta)=\Phi^{(i)}(\beta)\Phi^{(j)}(\beta)\Phi^{(ij)}(\beta) \tag{3-100}$$

で, $\Phi^{(i)}(\beta)$ は一個の i 粒子の Φ 関数である. C_N や $C^{(ij)}$ は N の大きさの量であり, その差は N^0 の大きさである. (3-97) と (3-99) の比をとれば

$$\frac{\Omega'^{(ij)}\left(E_0-\dfrac{\boldsymbol{p}_i{}^2+\boldsymbol{p}_j{}^2}{2m}\right)}{\Omega'(E_0)}$$
$$\simeq\sqrt{\frac{C_N}{C^{(ij)}}}\frac{e^{-\beta(\boldsymbol{p}_i{}^2+\boldsymbol{p}_j{}^2)/2m}}{\Phi^{(i)}\Phi^{(j)}}\cdot\left\{1-\frac{1}{2C^{(ij)}}\left(\frac{\boldsymbol{p}_i{}^2+\boldsymbol{p}_j{}^2-\overline{\boldsymbol{p}_i{}^2}-\overline{\boldsymbol{p}_j{}^2}}{2m}\right)^2\right\} \tag{3-101}$$

を得る. これを (3-96) へ代入すれば括弧の中の第一項は相関が何もない式であるから $d\boldsymbol{q}_i\cdots d\boldsymbol{p}_j$ の積分をすると零になる. 第二項は $1/2C^{(ij)}$ の因子のため N^{-1} の大きさとなり, (3-92) の和によって $\langle(\Delta f)^2\rangle$ に N の大きさの寄与を与える.

次に (3-95) の第二項を考えよう. ポテンシャルエネルギー U は (3-94) で与えられたように二体力の和から成るが, 二体力で相互作用している粒子が i, j にひとしいかどうかで三種類の項に分かれる.

$$-\frac{1}{\Omega'(E_0)}\frac{d}{dE_0}\int(f_i-\bar{f}_i)(f_j-\bar{f}_j)U\delta(H_0-E_0)dV$$
$$=-\frac{1}{\Omega'(E_0)}\frac{d}{dE_0}\int(f_i-\bar{f}_i)(f_j-\bar{f}_j)v(\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_j)$$
$$\Omega'^{(ij)}\left(E_0-\frac{\boldsymbol{p}_i{}^2+\boldsymbol{p}_j{}^2}{2m}\right)d\boldsymbol{q}_i d\boldsymbol{q}_j d\boldsymbol{p}_i d\boldsymbol{p}_j$$

$$-\frac{2}{\Omega'(E_0)}\frac{d}{dE_0}\int(f_i-\bar{f}_i)(f_j-\bar{f}_j)\sum_{k\neq i,j}v(\boldsymbol{q}_i-\boldsymbol{q}_k)$$

$$\Omega'^{(ijk)}\left(E_0-\frac{\boldsymbol{p}_i^2+\boldsymbol{p}_j^2+\boldsymbol{p}_k^2}{2m}\right)d\boldsymbol{q}_id\boldsymbol{q}_jd\boldsymbol{q}_kd\boldsymbol{p}_id\boldsymbol{p}_jd\boldsymbol{p}_k$$

$$-\frac{1}{2\Omega'(E_0)}\frac{d}{dE_0}\int(f_i-\bar{f}_i)(f_j-\bar{f}_j)\sum_{\substack{k\\ l}\neq\substack{i\\ j}}v(\boldsymbol{q}_k-\boldsymbol{q}_l)$$

$$\Omega'^{(ijkl)}\left(E_0-\frac{\boldsymbol{p}_i^2+\boldsymbol{p}_j^2+\boldsymbol{p}_k^2+\boldsymbol{p}_l^2}{2m}\right)d\boldsymbol{q}_id\boldsymbol{q}_j\cdots d\boldsymbol{p}_kd\boldsymbol{p}_l \qquad (3\text{-}102)$$

それぞれの Ω' 関数を中央極限定理を使って (3-97) や (3-99) のように書く．(3-102) のそれぞれの項の大きさを調べよう．第一項は $\Omega'^{(ij)}/\Omega'(E_0)$ の展開 (3-101) の第一項から利くが E_0 が N の大きさであることから，E_0 による微分のために第一項全体の大きさは N^{-1} になる．第二項で $\Omega'^{(ijk)}/\Omega'(E_0)$ 展開の第一項は $d\boldsymbol{q}_jd\boldsymbol{p}_j$ の積分によって消える．展開二項目の $C^{(ijk)-1}$ と E_0 微分によって N^{-2} に，k についての和が N 項あるから第二項としては全体として N^{-1} になる．第三項では $\Omega'^{(ijkl)}/\Omega'(E_0)$ 展開の第一項の寄与はない．$d\boldsymbol{q}_kd\boldsymbol{q}_l$ の積分は $v(\boldsymbol{q}_k-\boldsymbol{q}_l)$ が短距離力なので体積の二乗 V^2 の寄与を与えず，V 因子しか与えない．ここで実質的に N^{-1} だけ小さくなっている．E_0 微分 Ω' 展開と合わせて N^{-3} となる．一方 k と l の和によって N^2 の因子が出るから，第三項全体としては N^{-1} の大きさになる．このようにして (3-102) は三つの項とも N^{-1} であって，(3-92) の和によって $\langle(\Delta f)^2\rangle$ に N の大きさの寄与を与える．このようにして結局 (3-25) の仮定

$$\langle(\Delta f)^2\rangle\simeq kN \qquad (3\text{-}103)$$

に矛盾がないこと——したがって正しいことが証明された．

前にも述べたように v の高次の項にも上の議論が使えるかどうか．f として (3-90) の形でなく，たとえば (3-94) のように二粒子のみに関係する項の和として与えられる量についてはどうなっているかを考えるのは読者に任せよう．

3-7 量子効果と第三法則[51)]

我々がいままで考えてきた体系は古典力学に従う力学系であった．一般に十

分な高温で十分低密度な体系を考えている限り古典力学でよい．温度が低くなったり密度が高くなったりすると量子効果が利いてくる．温度 T のとき一つの粒子のもつ運動エネルギーの大きさは kT の程度である． それは理想気体の内部エネルギー (3-80) からも推測される．kT 程度のエネルギーをもつ粒子の de Broglie 波長† は量子論によれば

$$\lambda = h/\sqrt{2mkT} \tag{3-104}$$

である．ここで h は Planck 常数で

$$h = 6.6256 \times 10^{-27}\ \mathrm{erg\ sec} \tag{3-105}$$

である．この λ が粒子間の平均距離よりも小さければ， 粒子は点とみなされ古典力学で扱えるが，同じくらいになると量子効果を無視することはできない．粒子密度を ρ とすると

$$\lambda = h/\sqrt{2mkT} \gtrsim \rho^{-1/3} \tag{3-106}$$

が量子効果の利く領域になる．表 3-1 にいくつかの例について ρ の値と (3-106) の等号が成り立つ温度を示した．

この場合には量子論に基づいた統計——量子統計による議論をしなければならぬ．この章で行なってきた古典統計と対比させながら，量子統計がどのように定式化されるかを考えてみよう．

量子力学では体系の状態は二乗積分が可能な $(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N)$ の関数全体の集合

表 3-1 典型的な体系の密度 ρ と量子効果の利き出す温度

m は自由粒子の質量をとっている．

物　質	密度 ρ (cm^{-3})	量子効果の利き出す温度 (K)
金属中の電子 (Pb)	1.3×10^{23}	5×10^5
半金属中の電子 (グラファイト)	3.3×10^{18}	400
半導体中の電子の一例	10^{16}	8
^{4}He　(飽和蒸気圧，4.4 K)	1.8×10^{22} [10]	16
^{3}He　(～0 気圧，～0 K)	1.64×10^{22} [37]	20.5
(33 気圧，～0 K)	2.34×10^{22} [37]	25.9
^{4}He+6.4% ^{3}He 中の ^{3}He (～0 気圧，～0 K)	1.39×10^{21} ††	3.96

† 量子力学における粒子と波の二重性の問題で質量 m の粒子を波とみなしたときの特性的な波長．

†† ^{4}He の質量密度 $=0.145\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$ より計算[10]．

の中の要素によって表わされる．その要素を波動関数と呼ぶ．系の物理量 f は $(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N)$ や微分演算子 $(\partial/\partial q_1, \cdots, \partial/\partial q_{3N})$ の関数として与えられる．体系が時刻 $t=0$ に波動関数 $\psi(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N, 0)$ で表わされる状態にあったとすると時刻 t には $\psi(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N, t)$ にある．ψ の時間変化は系の量子論的な Hamiltonian H によって与えられる波動方程式によって定められる．物理量 f を時刻 t に測定したときの測定値は

$$f(t)=\int\psi^*(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N, t)f\psi(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N, t)\,d\boldsymbol{q}_1\cdots d\boldsymbol{q}_N \tag{3-107}$$

であるが，実際の観測値は (3-11) に対応してその長時間平均

$$\hat{f}=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T f(t)\,dt \tag{3-108}$$

である．

量子力学には不確定性関係というのがある．一つの粒子の運動量を p，座標を q とすると不確定性関係は

$$\varDelta q\varDelta p\sim h \tag{3-109}$$

と表わされる．その意味は粒子の位置を精密に $\varDelta q\to 0$ のように測定して決めようとすると，運動量は $\varDelta p\sim h/\varDelta q\to\infty$ とぼけてしまって原理的に決められなくなるということである．逆もまた成り立つ．実験的にどんなに精度のよい同時測定を座標と運動量に対して行なっても，精度には原理的限界があって，その限界は (3-109) という関係をみたしている．エネルギーと時間の間にも同様な不確定性関係が存在する．

$$\varDelta E\varDelta t\sim h. \tag{3-110}$$

$\varDelta t$ を実験の測定時間とすれば，これは無限大にはなりえないから体系のエネルギーは完全に確定することはできず，ある平均値の周りに

$$\varDelta E\sim h/\varDelta t \tag{3-111}$$

の狭い幅をもって分布するであろう．系の Hamiltonian H の固有値 E_n，固有状態 ψ_n を

$$H\psi_n=E_n\psi_n \tag{3-112}$$

とすると (3-107) の $\psi(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N, t)$ はエネルギーが完全に確定した一つの ψ_n ではなくて，E と $E+\varDelta E$ の間に固有値をもつ多くの固有状態の重ね合わせになっている．

古典統計の位相平均に相当するものを次のように定義する．エネルギー固有値 E_n が $E<E_n<E+\Delta E$ の間にある固有状態 ψ_n の数を $\Omega(E)\Delta E$ とすると，位相平均 $\bar{f}$ は

$$\bar{f}=\frac{1}{\Omega(E)\Delta E}\sum_{\substack{n \\ E<E_n<E+\Delta E}}\int\psi_n{}^*(\boldsymbol{q}_1\cdots\boldsymbol{q}_N)f\psi_n(\boldsymbol{q}_1\cdots\boldsymbol{q}_N)d\boldsymbol{q}_1\cdots d\boldsymbol{q}_N \tag{3-113}$$

で定義される．再び f が和の形の関数であって，その分散が $O(N)$ であれば，エルゴード定理が実際上成立して，$\hat{f}$ と $\bar{f}$ はひとしくなり，確率の考え方を導入することが可能になる．孤立系では ψ_n 状態が等確率分布をする．

Φ 関数を（3-34）に対応して

$$\Phi(\beta)\equiv\int_0^\infty\exp(-\beta E)\Omega(E)dE=\sum_n e^{-\beta E_n} \tag{3-114}$$

と定義すると合成則（3-30），（3-35）もそのまま成立し中央極限定理も有効である．結局外界と熱接触している系の分布——カノニカル分布は（3-62）に対応して

$$e^{-\beta E_n}/\Phi(\beta) \tag{3-115}$$

となり，β は（3-60）と同じ関係

$$E^{(2)}=-\frac{\partial\log\Phi^{(2)}(\beta)}{\partial\beta} \tag{3-116}$$

で決められる．熱力学との関係（3-76），エントロピーの表式（3-77）も形式上は変わらない．古典統計と変わったところは Ω や Φ の構造だけである．

ここで熱力学の第三法則に触れておこう．第三法則は（1-76）に与えられたように

$$\lim_{T\to0}S=0 \tag{3-117}$$

と絶対零度でエントロピーは零に収束するという．もし多粒子系の基底状態が縮退していなくて，しかも他の状態よりも零でない有限の大きさだけエネルギーが低ければ（3-117）は容易に示せる．基底状態のエネルギーを E_0 とすると $\beta=1/kT\to\infty$ であるから（3-114）より

$$\Phi(\beta)\to\exp(-\beta E_0). \tag{3-118}$$

これを（3-77）へ代入すれば（3-117）が出る．

第三法則は多粒子系の低い励起状態のスペクトルがどうなっているかという

問題と関連している．低温になればなるほど粒子間のごく弱い相互作用がスペクトルを決めるのに重要になってくる．低温物理にとって将来に残された分野である．

(3-114) で定義された Φ 関数は大切な役割を果たすので，分配関数という名前がついていて，普通 Z と書かれる．(3-114) をもう一度書いておけば

$$Z(T, V, N)=\Phi(\beta)=\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \qquad \text{(量子統計)} \qquad (3\text{-}119)$$

である．

粒子系に流れのような全体としての運動がなければ，エネルギー E(P) の平均値 $E(\beta, x_i)$ は内部エネルギー U にひとしい．エントロピーの式 (3-77) は $\Phi(\beta)$ を Z と書き直して

$$U-TS=-kT\log Z=F \qquad (3\text{-}120)$$

とも書ける．ここで自由エネルギーの定義 (1-24) を用いた．分配関数を T と V の関数として計算すると自由エネルギーが求まる．内部エネルギー U は (3-73) を書き直して

$$U=kT^2\frac{\partial \log Z}{\partial T} \qquad (3\text{-}121)$$

エントロピーは (3-77) で

$$S=k\left(\log Z+T\frac{\partial \log Z}{\partial T}\right)=k\frac{\partial(T\log Z)}{\partial T} \qquad (3\text{-}122)$$

で与えられる．

よく知られているように古典力学の世界は量子力学のそれのある極限である．量子力学の中に入っている Planck の常数 h を零とみなせる極限に古典の世界がある．その意味で量子論的考え方の方がより基本的である．話をわかりやすくするためにこの章では古典的な話に重点をおき，量子的な話はスケッチにとどめたが，$h\to 0$ の極限で二つの話がつながっているかどうかは興味のあるところである．結論だけを述べると二つの点でくい違いがある．このくい違いの補正は量子補正として古典統計の結果にとり入れなければならぬ．

分配関数での和は (3-119) で示されたように量子状態についての和である．不確定性関係 (3-109) は一つの粒子がある量子状態にあるときに位相空間の体積 $(\Delta q\Delta p)^3\sim h^3$ ぐらいの部分を占めていることを示す．いい換えれば位相

空間の体積 h^3 あたりに一個ずつの量子状態があることになる． N 粒子系では体積 h^{3N} あたりに一個の多粒子系としての量子状態があることになる． したがって (3-34) を (3-119) の $h\to 0$ 極限に合わせるために h^{3N} で割っておかなくてはならない．これが第一の補正である．

第二の補正の原因は，量子力学では同種類の粒子は互いに区別できないという事実である．1という名前をつけた電子が $\boldsymbol{q}_1$ にあり，2という名の電子が $\boldsymbol{q}_2$ にある量子状態と1が $\boldsymbol{q}_2$ にあって 2 が $\boldsymbol{q}_1$ にある量子状態とは同じものである．粒子が電子でなくて He の原子であっても同じであるが，^{3}He と ^{4}He は異種類の粒子なので区別ができる．一般に粒子は Fermi 粒子と Bose 粒子に分類される．粒子には量子力学特有のスピンという運動の内部自由度がある． スピンは粒子が固有にもっている角運動量で， その大きさ I は零か整数または半奇整数である．スピン零の粒子の例は π 中間子, K 中間子, η 粒子などの素粒子の外に ^{4}He など偶数の質量数をもつ原子核† の基底状態の大半が含まれる．原子核の場合のスピンとは，構成素粒子おのおののスピン角運動量の総和に，軌道運動の角運動量を加えた全角運動量を指す．スピン1のものの例としては光量子があるが，原子核では重陽子をはじめ沢山ある．一方スピン 1/2 のものは電子，μ 中間子， 中性微子， 陽子， 中性子，Λ, Σ, Ξ 粒子など多くの素粒子があり，原子核では ^{3}He がその例である． Ω と呼ばれる素粒子はスピンが 3/2 である． 大きさ I のスピンはそれの向きによって $2I+1$ 個の量子状態を与える．この量子状態をスピンの z 成分が，$-I$, $-I+1$, $\cdots, I$ の $2I+1$ 個の値のうちのどれをとるかで区別する． たとえば電子は $I=1/2$ であるからスピンの z 成分は 1/2 か $-1/2$ である．前者のときによくスピン上向き， 後者のときに下向きと呼ぶことがある． 分配関数の計算のとき (3-119) での量子状態についての和は，スピンの自由度についても考慮されなければならない．

I が 1/2, 3/2, $\cdots$ のように半奇整数の粒子を Fermi 粒子という．Fermi 粒子の特徴は同じ状態には二個またはそれ以上の粒子は入れないという排他律である．同じ向きのスピンをもった二電子の位置を $\boldsymbol{q}_1$, $\boldsymbol{q}_2$ とすると $\boldsymbol{q}_1=\boldsymbol{q}_2$ のときに波動関数は零になってしまう．もしスピンの向きが異なって一つが上向

† 陽子と中性子の数がともに奇数である奇奇核をのぞく．

き，他が下向きのときは $\boldsymbol{q}_1=\boldsymbol{q}_2$ でも零にはならない．空間的状態が同じでもスピンの方の状態が違うからである．一方 I が零か整数であるような粒子をBose 粒子という．Bose 粒子は Fermi 粒子と違って同じ状態に何個でも入ることができる．世の中が明るい原因の一つは光が Bose 粒子であるからで，これが Fermi 粒子であったら光の強度はまことに微弱なものになっていたであろう．

話が横道へそれたが量子力学で同種粒子が区別できないということから (3-34) の位相空間での積分を $\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N$ について $-\infty$ から ∞ まで全部とると (3-119) にくらべて数えすぎである．粒子をならべ換えるしかたの数 $N!$ で (3-34) を割っておかなければならない．体系が二成分系であるときはそれぞれの成分についてこの補正を施す．Φ に以上の補正をしたものを古典統計での分配関数 Z とする．一成分系のときにそれを書けば

$$Z(T,V,N)=(2I+1)^N\Phi(\beta)/h^{3N}N!=\frac{(2I+1)^N}{h^{3N}N!}\int e^{-\beta E(\mathrm{P})}dV \qquad (古典統計) \tag{3-123}$$

である．$(2I+1)^N$ はスピン自由度の総数である．この Z に対して (3-120)～(3-122) はそのまま成り立つ．

(3-123) の補正のためにエントロピーには常数項だけ付け加わるが，(3-89) のエントロピー増大の法則は同様に成り立っていることがわかる．(3-79) を使って理想気体のエントロピーをもう一度計算する．$N!$ に Stirling の公式† を用いると

$$S=Nk(\log(V/N)+(3/2)\log T+(5/2)+\log((2I+1)(2\pi mk)^{3/2}/h^3)) \tag{3-124}$$

を得る．(3-82) とくらべるとエントロピーが規模量になっている．これは量子補正のおかげである．量子力学が出来る前から古典統計の分配関数は $N!$ で割っておかなければならないことが知られていた．その物理的理由は量子力学が出来てはじめてわかったのである．

† Stirling の公式，N の大きいときに $N!\sim\sqrt{2\pi}\,e^{-N}N^{N+1/2}$．

3-8 開いた系の分布

前節までの議論では体系の粒子数は与えられた一定値を保つものとした．もし体系が開いた系であれば外界との間に粒子の出入がある．そのような系の分布則はどうなるだろうか．例を一つあげると量子論のトンネル効果によって外界と接している系である．図 3-2 に示したように，体系を左側の小さな金属中の電子とする．その表面を薄く酸化して絶縁膜を作り，その上に外界にあたる大きな金属を接合する．絶縁膜は電子にとってはポテンシャルエネルギーが高い所であって，古典力学によると運動エネルギーの小さな電子はその障壁をのりこえることはできない．しかし量子力学ではトンネル効果といって障壁をじわじわとしみ通るように通りぬけることができる．この効果によって左側の体系は開いた系になる．もちろん薄膜が厚くなれば電子の出入ができなくなって閉じた系になる．トンネル効果が有効な程度の厚さであっても，左側の系内の電子と外界の電子の力学的相互作用は非常に小さいから無視できる．

話を簡単にするために一成分系を古典統計で考える．(3-29) の記法を用いて体系を（1），外界を（2）と表わそう．両方合わせた系は孤立系であるからミクロカノニカルな分布をしている．系と外界の体積をそれぞれ $V^{(1)}$，$V^{(2)}$ とする．系の粒子数が N_1，外界が N_2 と分かれた分布があったとすると全エネルギーと全粒子数は

$$E=E^{(1)}(\mathrm{P}_1, N_1)+E^{(2)}(\mathrm{P}_2, N_2) \tag{3-125}$$

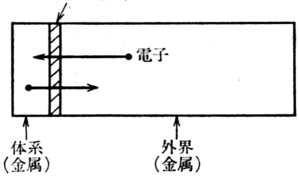


図 3-2 開いた系の例

考える対象の体系は左側の小さな金属片中の電子である．絶縁体薄膜をはさんで外界である大きな金属に接している．量子力学のトンネル効果によって電子は体系へ出入する．

$$N=N_1+N_2 \tag{3-126}$$

と書ける．P_1 は $6N_1$ 次元，P_2 は $6N_2$ 次元の位相空間上の点である．

孤立系全体の Ω 関数を求めよう．(3-14) から N_1, N_2 がいろいろな値をとることに注意して

$$\Omega(E_0)=\int\delta(E^{(1)}+E^{(2)}-E_0)dV$$
$$=\sum_{N_1=0}^{N}\frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}\int d\boldsymbol{p}_1\cdots d\boldsymbol{p}_N\int_{V^{(1)}}d\boldsymbol{q}_1\cdots d\boldsymbol{q}_{N_1}$$
$$\int_{V^{(2)}}d\boldsymbol{q}_{N_1+1}\cdots d\boldsymbol{q}_N\delta(E^{(1)}(P_1,N_1)+E^{(2)}(P_2,N-N_1)-E_0) \tag{3-127}$$

となる．$N!/N_1!(N-N_1)!$ は N 個の粒子の中から，系の方へ入る N_1 個をえらび出す場合の数である．

体積 $V^{(1)}$ の中に N_1 個の粒子があって $6N_1$ 次元位相空間の部分空間 M_1 を占める確率は (3-32) と同様な議論で

$$P(P_1\in M_1,N_1)=\frac{1}{\Omega(E_0)}\int_{M_1}d\boldsymbol{p}_1\cdots d\boldsymbol{p}_{N_1}d\boldsymbol{q}_1\cdots d\boldsymbol{q}_{N_1}$$
$$\frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}\Omega^{(2)}(E_0-E^{(1)}(P_1,N_1)\,;\,N-N_1) \tag{3-128}$$

となることが導ける．$\Omega^{(2)}$ は $V^{(2)}$ に $N-N_1$ 個の粒子があるときの外界の Ω 関数である．

外界は体系にくらべて非常に大きな系であるから (3-128) で $N\gg N_1$ の所が実際上大切である．また体系と外界の間に力学的相互作用はないから外界の力学的構造は体系の内部分布に影響を与えない．そこで簡単のために外界は数多くの独立な部分系の集合だと考えると 3-4 節と同様に Ω や $\Omega^{(2)}$ を中央極限定理で求めることができる．Ω は (3-54) と同じで

$$\Omega(E_0)=\frac{\Phi(\beta)}{\sqrt{2\pi C_n}}e^{\beta E_0} \tag{3-129}$$

であるが，この $\Phi(\beta)$ は体積が $V^{(1)}$ と $V^{(2)}$ に分かれていることから

$$\Phi(\beta)=\sum_{N_1=0}^{N}\frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}\Phi^{(1)}(\beta,N_1)\Phi^{(2)}(\beta,N-N_1) \tag{3-130}$$

となる．$\Omega^{(2)}(E_0-E^{(1)}\,;\,N-N_1)$ も (3-56) から少し変わって

$$\Omega^{(2)}(E_0-E^{(1)}(\mathrm{P}_1,N_1);N-N_1)$$

$$=\frac{\Phi^{(2)}(\beta,N-N_1)}{\sqrt{2\pi C_n{}^{(2)}}}\exp(\beta(E_0-E^{(1)}(\mathrm{P}_1,N_1))) \tag{3-131}$$

したがって (3-128) へ代入して n^{-1} の小さな項を無視すると

$$P(\mathrm{P}_1\in M_1,N_1)=\frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}\cdot\frac{1}{\Phi(\beta)}\int_{M_1}d\boldsymbol{p}_1\cdots d\boldsymbol{q}_{N_1}$$

$$\Phi^{(2)}(\beta,N-N_1)\exp(-\beta E^{(1)}(\mathrm{P}_1,N_1))$$

$$=\frac{N!h^{3(N-N_1)}}{N_1!(2I+1)^{N-N_1}\Phi(\beta)}\int_{M_1}d\boldsymbol{p}_1\cdots d\boldsymbol{q}_{N_1}$$

$$Z^{(2)}(T,V^{(2)},N-N_1)\exp(-\beta E^{(1)}(\mathrm{P}_1,N_1))$$

$$=\frac{(2I+1)^{N_1}}{h^{3N_1}N_1!Z}\int_{M_1}d\boldsymbol{p}_1\cdots d\boldsymbol{q}_{N_1}\exp(-\beta E^{(1)}(\mathrm{P}_1,N_1)$$

$$-\beta F^{(2)}(T,V^{(2)},N-N_1)). \tag{3-132}$$

ここで Φ と Z の関係 (3-123) と Z と F の関係 (3-120) を使った. $N\gg N_1$ に注意して

$$F^{(2)}(T,V^{(2)},N-N_1)\simeq F^{(2)}(T,V^{(2)},N)-N_1\frac{\partial F^{(2)}}{\partial N}$$

$$=F^{(2)}(T,V^{(2)},N)-N_1\mu \tag{3-133}$$

と化学ポテンシャル μ で表わすと

$$P(\mathrm{P}_1\in M_1,N_1)=\frac{(2I+1)^{N_1}}{h^{3N_1}N_1!Z}\exp(\beta(\mu N_1-F^{(2)}(T,V^{(2)},N)))$$

$$\cdot\int_{M_1}d\boldsymbol{p}_1\cdots d\boldsymbol{q}_{N_1}\exp(-\beta E^{(1)}(\mathrm{P}_1,N_1)) \tag{3-134}$$

となる. 一方分母の Z は (3-123) と (3-130) から

$$Z(T,V,N)=\frac{(2I+1)^N}{h^{3N}}\sum_{N_1=0}^{N}\frac{1}{N_1!(N-N_1)!}\Phi^{(1)}(\beta,N_1)\Phi^{(2)}(\beta,N-N_1)$$

$$=\sum_{N_1=0}^{N}Z^{(1)}(T,V^{(1)},N_1)Z^{(2)}(T,V^{(2)},N-N_1)$$

$$=e^{-\beta F^{(2)}(T,V^{(2)},N)}\sum_{N_1=0}^{N}Z^{(1)}(T,V^{(1)},N_1)e^{\beta\mu N_1} \tag{3-135}$$

となるから (3-134) は結局

$$P(\mathrm{P}_1\in M_1,N_1)=\frac{(2I+1)^{N_1}}{h^{3N_1}N_1!\Xi^{(1)}}e^{\beta\mu N_1}\int_{M_1}d\boldsymbol{p}_1\cdots d\boldsymbol{q}_{N_1}$$

$$\exp(-\beta E^{(1)}(\mathrm{P}_1,N_1))\qquad(\text{古典統計}) \tag{3-136}$$

と書かれる．ここで大分配関数 Ξ を

$$\Xi(T,V,\mu)\equiv\sum_{N_1=0}^{\infty}Z(T,V,N_1)e^{\beta\mu N_1} \tag{3-137}$$

で定義した．(3-136) の $\Xi^{(1)}$ はこの定義を体系（1）に適用したものである．

量子統計で粒子数 N_1 の状態 ψ_n が実現する確率は (3-136) から推測される通り

$$P(n;N_1)=\exp(\beta(\mu N_1-E_n(N_1)))/\Xi \qquad (\text{量子統計}) \tag{3-138}$$

であることが示せる．Ξ は形式的には (3-137) と同じ形であるが，中の分配関数 Z は (3-119) である．

(3-136), (3-138) で与えられる粒子数も変わる分布をグランド・カノニカル分布という．

大分配関数と熱力学関数の間の関係を見るために再びエントロピーを計算しよう．開いた系に吸収される熱量は (1-3) と (1-20) から

$$Q=E(\mathrm{B})-E(\mathrm{A})-R-\mu dN \tag{3-139}$$

である．外力がなした仕事 R については (3-70) と同じ議論をくりかえして

$$R=-\frac{1}{\beta}\sum_i\frac{\partial\log\Xi}{\partial x_i}dx_i \tag{3-140}$$

を得る．$E(\mathrm{B})-E(\mathrm{A})$ も (3-74) のように

$$E=E(\beta,\mu,x_i)=\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\frac{(2I+1)^N}{h^{3N}N!}e^{\beta\mu N}\int d\boldsymbol{q}_1\cdots d\boldsymbol{p}_N E(\mathrm{P},N)e^{-\beta E(\mathrm{P},N)} \tag{3-141}$$

から

$$E(\mathrm{B})-E(\mathrm{A})=\frac{\partial E(\beta,\mu,x_i)}{\partial\beta}d\beta+\frac{\partial E(\beta,\mu,x_i)}{\partial\mu}d\mu+\sum_i\frac{\partial E(\beta,\mu,x_i)}{\partial x_i}dx_i \tag{3-142}$$

となり，

$$N=N(\beta,\mu,x_i)=\frac{1}{\Xi}\sum_{N_1=0}^{\infty}N_1e^{\beta\mu N_1}Z(T,V,N_1) \tag{3-143}$$

から

$$dN=\frac{\partial N(\beta,\mu,x_i)}{\partial\beta}d\beta+\frac{\partial N(\beta,\mu,x_i)}{\partial\mu}d\mu+\sum_i\frac{\partial N(\beta,\mu,x_i)}{\partial x_i}dx_i \tag{3-144}$$

となる．これらを (3-139) へ代入して，(3-137)，(3-141)，(3-143) から導ける関係

$$\frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta}=\mu N-E, \qquad \frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu}=\beta N \tag{3-145}$$

を使うと

$$Q=\frac{1}{\beta}\,d\,(\beta E-\beta\mu N+\log \Xi) \tag{3-146}$$

を得る．これから付加常数を除いて

$$S=k(\beta E-\beta\mu N+\log \Xi)=k\left(\log \Xi-\beta\frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta}\right) \tag{3-147}$$

であることがわかる．ここで熱力学関数 Ω を

$$\Omega\equiv\Omega(T,V,\mu)\equiv-kT\log \Xi(T,V,\mu) \tag{3-148}$$

で定義すると，(3-147) と (3-145) は

$$\frac{\partial\Omega}{\partial T}=-S, \qquad \frac{\partial\Omega}{\partial\mu}=-N \tag{3-149}$$

の性質をもつ．(3-147) の第一式を書き直せば

$$\Omega=-kT\log \Xi=U-TS-\mu N=-PV \tag{3-150}$$

であることが導ける．ここで (1-30) を用いた．

3-9　統計法則のまとめ

この章で得られた主な結果をまとめよう．

（1）　分布則

	古典統計	量子統計	
ミクロ・カノニカル分布	$E(\mathrm{P})=E_0$ の部分空間に確率密度 $(\Omega E_0)\,\lvert\mathrm{grad}\,E\rvert)^{-1}$ で分布．	$E<E_n<E+\Delta E$ 中の量子状態に $(\Omega(E)\Delta E)^{-1}$ で等確率分布．	(3-151)
カノニカル分布	位相空間に確率密度	量子状態 ψ_n に	

	$\dfrac{\exp(-\beta E(\mathrm{P}))}{(h^{3N}N!Z(T,V,N))}$ で分布.	$\dfrac{\exp(-\beta E_n)}{Z(T,V,N)}$ の確率で分布.	(3-152)
グランド・カノニカル分布	N粒子位相空間に確率密度 $\dfrac{\exp(\beta(\mu N-E(\mathrm{P},N)))}{(h^{3N}N!\,\Xi(T,V,\mu)}$ で分布.	N 粒子量子状態 $\psi_n(N)$ に $\dfrac{\exp(\beta(\mu N-E_n(N)))}{\Xi(T,V,\mu)}$ の確率で分布.	(3-153)

（2）　熱力学関数

	古 典 統 計	量 子 統 計	
Ω 関 数	$\Omega(E_0)=\displaystyle\int_{E(\mathrm{P})=E_0}\frac{d\Sigma}{\lvert\mathrm{grad}\,E\rvert}$	$\Omega(E)\Delta E=E<E_n<E+\Delta E$ 中の量子状態の総数	(3-154)
分配関数	$Z(T,V,N)=\dfrac{(2I+1)^N}{h^{3N}N!}\displaystyle\int e^{-\beta E(\mathrm{P})}dV$	$Z(T,V,N)=\displaystyle\sum_n\exp(-\beta E_n)$	(3-155)
大分配関数	$\Xi(T,V,\mu)=\displaystyle\sum_{N=0}^{\infty}Z(T,V,N)\,e^{\beta\mu N}$	左と同じ	(3-156)
	$F(T,V,N)=-kT\log Z(T,V,N)$		(3-157)
	$\Omega(T,V,\mu)=-PV=-kT\log\Xi(T,V,\mu)$		(3-158)

ミクロな粒子系の従う力学法則と現象論的な熱力学の法則の間に，体系がマクロに大きいという事実と，測定する物理量が比較的に単純なものであることから，統計法則が成り立っていることを見出した．それによって熱力学の法則が正しいことが示された．今日各種の極限状態においても熱力学の正しさが疑われない理由はここにある．この統計法則に基づく統計力学は，熱力学では不可能であった熱力学関数を実際に計算することを可能にしたのである．次章ではその例をいくつか議論する．

第 4 章

統計法則の応用

4-1 Fermi 分布

はじめの例は電子のような Fermi 粒子の集まりである．ただし Coulomb 力のような力が粒子の間に働いていると複雑になるので，粒子間力はないものとする．電荷をもたない電子のようなものがあるとしての話である．温度が低く 3-7 節で述べた量子効果が利くと N 個の粒子系の量子状態は Schrödinger の波動方程式（3-112）

$$H\psi_n(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N) = E_n\psi_n(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N) \tag{4-1}$$

の解になる．Hamiltonian H は（3-78）であるが量子力学では

$$p_i = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_i}, \qquad (\hbar \equiv h/2\pi) \tag{4-2}$$

とおき換えられるから（4-1）は

$$-\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\psi_n(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N) = E_n\psi_n(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N) \tag{4-3}$$

となる．ここで

$$\nabla_i{}^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial q^2{}_{3i-2}} + \frac{\partial^2}{\partial q^2{}_{3i-1}} + \frac{\partial^2}{\partial q^2{}_{3i}} \qquad (i=1, 2, \cdots, N) \tag{4-4}$$

である．3-7 節で述べた粒子の同等性の問題を後廻しにすると (4-3) は次のように解ける．

$$\psi_n(\boldsymbol{q}_1, \cdots, \boldsymbol{q}_N) = \varphi_{n_1}(\boldsymbol{q}_1)\varphi_{n_2}(\boldsymbol{q}_2)\cdots\varphi_{n_N}(\boldsymbol{q}_N) \tag{4-5}$$

$$E_n = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \cdots + \varepsilon_{n_N} \tag{4-6}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i{}^2\varphi_{n_i}(\boldsymbol{q}_i) = \varepsilon_{n_i}\varphi_{n_i}(\boldsymbol{q}_i) \tag{4-7}$$

ここで多粒子系の量子状態を区別する量子数 n は一粒子の量子状態を表わす量子数 n_i の $i=1$ から N までの N 個の集合を意味している．

方程式 (4-7) はすぐ解けて

$$\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp(i\boldsymbol{kq}), \qquad \varepsilon_{\boldsymbol{k}} = \hbar^2k^2/(2m) \tag{4-8}$$

という平面波の解が求まる．量子数 n_i は波数 $\boldsymbol{k}$ であった訳だ． したがって多粒子系の n は N 個の波数ベクトルの集合になる． V は系の体積である．これが，一辺 $L=V^{1/3}$ の立方体であるとして周期的境界条件を課す．$\boldsymbol{k}=(k_1, k_2, k_3)$，$\boldsymbol{q}=(q_1, q_2, q_3)$ として，たとえば q_1 が q_1+L になったとき波動関数 $\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{q})$ はもとに戻るという条件である．すると (4-8) から

$$k_1L = 2\pi h_1 \qquad h_1 = \text{整数} \tag{4-9}$$

という条件が得られる．第二，第三成分も同じであるからベクトル $\boldsymbol{k}$ は

$$\boldsymbol{k} = 2\pi\boldsymbol{h}/L \qquad \boldsymbol{h} = \text{整数を成分とするベクトル} \tag{4-10}$$

という値をとることになる．

ここまでは粒子が Fermi 粒子であっても Bose 粒子であっても差がない．Fermi 粒子であるとスピンをもつ．簡単のためにその大きさを 1/2 とすると，スピンが上を向くか下を向くかの二つの状態がある．それを $s_z=1/2$，$s_z=-1/2$ で区別する．結局 N 子粒系の量子状態 ψ_n は

$$\psi_n : (\boldsymbol{k}_1, s_{z1}\,;\, \boldsymbol{k}_2, s_{z2}\,;\, \cdots\cdots, \boldsymbol{k}_N, s_{zN}) \tag{4-11}$$

という量を指定して定まる． 大切なことは排他律があって， Fermi 粒子は同じ状態には二個以上入れない．(4-11) の N 個の $(\boldsymbol{k}, s_z)$ の組はみんな違うものである．二つの $(\boldsymbol{k}_i, s_{zi})$ を任意にとり出したとき $\boldsymbol{k}$ も s_z も両方ひとしくな

るものは採用してはいけないのである．

N 粒子の量子状態 ϕ_n を（4-11）とは異なる方式で表わしてみよう． まず $(\boldsymbol{k}, s_z)$ で指定される一粒子の量子状態にある粒子の数を $n_{\boldsymbol{k}s_z}$ とする．すべての $(\boldsymbol{k}, s_z)$ に対して $n_{\boldsymbol{k}s_z}$ の値を定めればそれが ϕ_n を決めることになる．$n_{\boldsymbol{k}s_z}$ は（4-11）の例でいえば $\{(\boldsymbol{k}_i, s_{zi}),\ i=1, \cdots, N\}$ の集合のうち $(\boldsymbol{k}, s_z)$ にひとしいものの数である． Fermi 粒子のときは $n_{\boldsymbol{k}s_z}$ は 0 か 1 の値しかとれない．

多粒子系のエネルギーは（4-6）より

$$E_n=\varepsilon_{\boldsymbol{k}_1}+\varepsilon_{\boldsymbol{k}_2}+\cdots+\varepsilon_{\boldsymbol{k}_N}=\sum_{\boldsymbol{k}, s_z}\varepsilon_{\boldsymbol{k}}n_{\boldsymbol{k}s_z} \tag{4-12}$$

となる．$\boldsymbol{k}$ の和は（4-10）で与えられるすべての $\boldsymbol{k}$ にわたってとる． 粒子の総数は

$$N=\sum_{\boldsymbol{k}, s_z}n_{\boldsymbol{k}s_z} \tag{4-13}$$

である．

以上で準備を終わったから統計力学へ移ろう．大分配関数を計算する方が簡単である．(3-155) と (3-156) より

$$\begin{aligned}\Xi&=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{n}\exp(\beta(\mu N-E_n(N)))\\&=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{n_{\boldsymbol{k}s_z}=0,1}\exp(\beta\sum_{\boldsymbol{k},s_z}(\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}})n_{\boldsymbol{k}s_z})\\&\qquad\text{ただし}\ \sum n_{\boldsymbol{k}s_z}=N\\&=\sum_{n_{\boldsymbol{k}s_z}=0,1}\exp(\beta\sum_{\boldsymbol{k},s_z}(\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}})n_{\boldsymbol{k}s_z})=\prod_{\boldsymbol{k},s_z}(1+\exp(\beta(\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}})))\end{aligned} \tag{4-14}$$

と求まるから

$$\Omega=-PV=-kT\log\Xi=-kT\sum_{\boldsymbol{k},s_z}\log(1+\exp(\beta(\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}}))) \tag{4-15}$$

と熱力学関数が得られる．

$(\boldsymbol{k}, s_z)$ 状態にある粒子の平均数 $\langle n_{\boldsymbol{k}s}\rangle$ を（3-153）を用いて求めよう．

$$\begin{aligned}\langle n_{\boldsymbol{k}s_z}\rangle&=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{n}n_{\boldsymbol{k}s_z}\exp(\beta(\mu N-E_n(N)))/\Xi\\&=\sum_{n_{\boldsymbol{k}'s_z'}=0,1}n_{\boldsymbol{k}s_z}\exp(\beta\sum_{\boldsymbol{k}',s_z'}(\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}'})n_{\boldsymbol{k}'s_z'})/\Xi\end{aligned}$$

$$= \sum_{n_{ks_z}=0,1} n_{ks_z} \exp\left(\beta(\mu-\varepsilon_k)n_{ks_z}\right)/\left(1+\exp\left(\beta(\mu-\varepsilon_k)\right)\right)$$

$$=1/(\exp(\beta(\varepsilon_k-\mu))+1) \tag{4-16}$$

を得る．粒子数の平均値 N は (3-149) を用いてもよいが，上式からもすぐに

$$N=\sum_{k,s_z}\langle n_{ks_z}\rangle=\sum_k \frac{2}{\exp(\beta(\varepsilon_k-\mu))+1} \tag{4-17}$$

で与えられる．この式から粒子数一定のときの化学ポテンシャル $\mu=\mu(T,V,N)$ が決められる．

(4-16) の分布を Fermi 分布という．絶対零度でどのような分布になっているかを見るために，そのときの μ を μ_0 と書く．$\beta\to\infty$ であるから

$$\langle n_{ks_z}\rangle=\begin{cases}1, & \varepsilon_k\leq\mu_0 \\ 0, & \varepsilon_k>\mu_0\end{cases} \quad (T=0) \tag{4-18}$$

となり，エネルギーが μ_0 より低い状態には必ず粒子が存在し，高い状態には全く存在しない．これは多粒子系としてエネルギーの最も低い状態であることは明らかだ．

μ_0 と N の関係を求めるには (4-17) を計算すればよい．$L\to\infty$ の極限では (4-10) から $\boldsymbol{k}$ が連続な値をとるから (4-17) の和は積分になる．$\boldsymbol{k}$ 空間の体積 $(2\pi/L)^3=(2\pi)^3/V$ ごとに (4-17) の項が一つあることに注意する．また

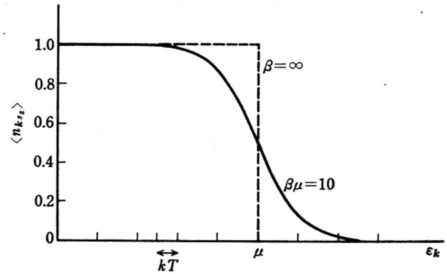


図 4-1　Fermi 分布

分布関数 $(\exp(\beta(\varepsilon_k-\mu))+1)^{-1}$ の図．実線は $T>0$ のときで $\beta\mu=10$ の例，点線は $T=0$，μ に温度変化があるが，このスケールでは見えない．

$$\varepsilon_{k_F}=\hbar^2k_F{}^2/(2m)=\mu_0 \tag{4-19}$$

で波数 k_F を定義すると，(4-17) は $\beta\to\infty$ で

$$N=\frac{2V}{(2\pi)^3}\int_{k<k_F}d\boldsymbol{k}=\frac{2V}{(2\pi)^3}4\pi\int_0^{k_F}k^2dk=\frac{k_F{}^3}{3\pi^2}V \tag{4-20}$$

で，k_F は密度 $\rho=N/V$ によって

$$k_F=(3\pi^2\rho)^{1/3} \tag{4-21}$$

と与えられることがわかった．化学ポテンシャル μ_0 は

$$\mu_0=\varepsilon_{k_F}=(3\pi^2\rho)^{2/3}\hbar^2/(2m),\qquad \rho=\frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m\mu_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{4-22}$$

である．これを Boltzmann 定数で割って得られる温度の次元の量

$$T_F=\mu_0/k \tag{4-23}$$

を縮退温度と呼ぶ．表 4-1 に，表 3-1 で ρ が与えられている系の k_F, μ_0, T_F の値を示した．

熱力学関数 Ω は (4-15) で $\beta\to\infty$ とすると $\varepsilon_k>\mu_0$ の $\boldsymbol{k}$ からの寄与はない．$\varepsilon_k<\mu_0$ の所は $\exp(\beta(\mu_0-\varepsilon_k))$ にくらべて 1 は無視できるから

$$\begin{aligned}\Omega(T=0)&=-\sum_{\substack{\boldsymbol{k},s_z\\|\boldsymbol{k}|<k_F}}(\mu_0-\varepsilon_k)\\&=-\frac{2V}{(2\pi)^3}4\pi\int_0^{k_F}\frac{\hbar^2}{2m}(k_F{}^2-k^2)k^2dk\\&=-\frac{2V}{15\pi^2}\mu_0k_F{}^3=-\frac{2}{5}\mu_0N\end{aligned} \tag{4-24}$$

となる．これを $-PV$ にひとしいとおくと絶対零度での状態方程式になる．

表 4-1 典型的な Fermi 粒子系の k_F, μ_0, T_F（自由粒子質量を用いている）

物　質	k_F (cm^{-1})	μ_0 (erg)	T_F (K)
金属中の電子			
(Pb)	1.6×10^8	1.6×10^{-11}	1.2×10^5
半金属中の電子			
(グラファイト)	4.6×10^6	1.3×10^{-14}	90
半導体中の電子の一例	6.7×10^5	2.7×10^{-16}	2.0
^{3}He			
(~0 気圧，~0 K)	7.82×10^7	6.72×10^{-16}	4.87
(33 気圧，~0 K)	8.84×10^7	8.58×10^{-16}	6.22
^{4}He+6.4% ^{3}He 中の ^{3}He			
(~0 気圧，~0 K)	3.45×10^7	1.31×10^{-16}	0.95

内部エネルギーは (3-150) で $T=0$ として

$$U(T=0)=\Omega(T=0)+N\mu_0=\frac{3}{5}N\mu_0=F(T=0) \tag{4-25}$$

が得られる.

次に温度 T が零ではないが小さい低温の場合を考えよう. 粒子の分布は図 4-1 の実線のようになめらかになる. なめらかになる領域は (4-16) から

$$\beta|\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu|\lesssim 1 \tag{4-26}$$

の所であるから, $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$ にして幅が $\beta^{-1}\sim kT$ ぐらいの範囲である. 粒子の分布がなだらかになる理由は, 絶対零度のとき μ_0 より少し小さいエネルギーをもっていた粒子が熱エネルギーを受け取って, エネルギーの高い状態へ移っていったことによる.

(4-15) と (4-17) を $\beta\mu\gg 1$ の場合に計算する. 実際のやり方は付録 I で示すことにして結果だけ書くと,

$$2\pi^2\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{3/2}\rho=\frac{2}{3}{\mu_0}^{3/2}=\frac{2}{3}\mu^{3/2}+\frac{\pi^2(kT)^2}{12\sqrt{\mu}}+\cdots\cdots \tag{4-27}$$

$$\Omega/N=-\frac{2}{5}\mu\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2+\cdots\right] \tag{4-28}$$

である. (4-27) を μ について解くために

$$\mu=\mu_0(1+a(kT/\mu_0)^2+\cdots) \tag{4-29}$$

とおいて (4-27) へ代入し $(kT)^2/\sqrt{\mu_0}$ の項の係数が右辺で零になるように a を決めると $-\pi^2/12$ となるから

$$\mu=\mu_0\left(1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2-\cdots\right) \tag{4-30}$$

であることがわかる. 温度が上がると化学ポテンシャルが減る理由は次の通りである. Fermi 分布の式 (4-16) は $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}=\mu$ で 1/2 になる. これは $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}<\mu$ の所から熱的に励起された粒子が, $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}>\mu$ に存在する粒子になっていることを意味する. ところが $\varepsilon<\varepsilon_{\boldsymbol{k}}<\varepsilon+d\varepsilon$ にあるスピンが一方向を向いた一粒子状態の数は (4-10) より

$$VN(\varepsilon)d\varepsilon\equiv\sum_{\substack{\boldsymbol{k}\\ \varepsilon<\varepsilon_{\boldsymbol{k}}<\varepsilon+d\varepsilon}}1=\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{\varepsilon<\varepsilon_{\boldsymbol{k}}<\varepsilon+d\varepsilon}4\pi k^2dk=\frac{Vk^2}{2\pi^2}\,\frac{dk}{d\varepsilon}d\varepsilon$$

$$=\frac{Vm}{2\pi^2\hbar^2}kd\varepsilon \tag{4-31}$$

となり，状態密度 $N(\varepsilon)$ は

$$N(\varepsilon)=\frac{mk}{2\pi^2\hbar^2}=\frac{m^{3/2}\varepsilon^{1/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3} \tag{4-32}$$

と k の大きい方が大きい．かりに μ が μ_0 と変わらなかったとすると $\varepsilon_k>\mu$ に励起された粒子数の方が多くなって数が合わなくなるので μ は小さくなる．

(4-30) を (4-28) へ代入して $(kT/\mu_0)^2$ までとると

$$\Omega=-PV=-\frac{2}{5}N\mu_0\left(1+\frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2-\cdots\right) \tag{4-33}$$

となる．エントロピー S は (3-149) を用いて計算するが，この T 微分のときに一定に保たれるのは μ であるから (4-28) を微分しなければならない．微分したあとで (4-30) を代入すると

$$S=\frac{\pi^2}{2}Nk\frac{kT}{\mu_0}+\cdots \tag{4-34}$$

が導かれる．内部エネルギーと自由エネルギーは

$$U=\Omega+TS+\mu N=\frac{3}{5}N\mu_0\left(1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2+\cdots\right) \tag{4-35}$$

$$F=\Omega+\mu N=N\mu_0\left(\frac{3}{5}-\frac{\pi^2}{4}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2+\cdots\right) \tag{4-36}$$

である．定積比熱 c_V を (1-63) から求める．

$$c_V=\frac{N_A}{N}T\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_V=\frac{N_A}{N}T\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_{\mu_0}=\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)R+\cdots \tag{4-37}$$

古典的理想気体の等分配則による比熱 (2-23) とくらべると kT/μ_0 の因子だけ小さい．定圧比熱 c_P は (1-68) より

$$\begin{aligned}c_P&=\frac{N_A}{N}T\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_P=\frac{N_A}{N}T\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_V+\frac{N_A}{N}T\frac{\partial S}{\partial V}\Big)_T\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P\\&=c_V+\frac{N_A}{N}T\frac{\partial S}{\partial\mu_0}\Big)_T\frac{\partial\mu_0}{\partial T}\Big)_P\end{aligned} \tag{4-38}$$

$\partial S/\partial\mu_0)_T$ は (4-34)，$\partial\mu_0/\partial T)_P$ は (C-8) と (4-33) を使えば右辺の第二項は第一項にくらべて $(kT/\mu_0)^2$ の因子だけ小さいことが示せるから無視する．低温では両方の比熱はひとしくなって

$$c_P/R\simeq c_V/R\simeq\frac{\pi^2kT}{2\mu_0}=\left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3}\frac{mkT}{\hbar^2\rho^{2/3}} \tag{4-39}$$

と温度と質量に比例する．低温比熱を測定すれば粒子の質量 m が求まる．そ

表 4-2　低温比熱から求めた有効質量 m^* と自由粒子の質量 m の比，その補正を考慮した T_F

物質	Pb（電子）	^{3}He 0 気圧〜33 気圧	^{4}He+6.4 %^{3}He 中の ^{3}He
m^*/m	2.1[52]	2.12 〜4.44[39]	2.46[53]
T_F	5.7×10^4K	2.30 K　1.40 K	0.39 K

のようにして求めた質量を有効質量 m^* とすると，一般にその値は我々の知っている自由粒子の質量 m には一致しない．表 4-2 にその例を示す．固体内の電子の m^* が，m と異なる理由は二つある．一つは固体内では結晶を作っている原子の力を受けながら電子が運動をしているので厳密には結晶格子に対し相対的にどの方向に動いているかで m^* が違ってくる．第二に電子が格子にぶつかって格子を振動させたり，他の電子と Coulomb 力で相互作用する多体効果である．半導体中の電子や，電子がいない所があたかも正の電荷をもつ粒子のようにふるまう正孔の場合は，方向による異方性が非常に大きい．Ge の例で m^* は $1.59m$ から $0.082m$ と変わる[54]．このようなとき比熱による m^* には意味がない．^{3}He の場合は多体効果のみが利いている．^{3}He の比熱は図 2-13 に示したように T の一次関数からずれるが，このずれは 10 mK の低温でも残っていて，(4-37) では無視した $(kT/\mu_0)^3$ に比例する補正項よりもずっと大きく多体効果によるものである[55]．このように多体効果は二つの現われ方をする．一つは m^* のように相互作用のない系のパラメタの大きさを変えるというおとなしい現われ方であり，もう一つは相互作用のない系にはなかった新しい物理現象をひき起こすという現われ方である．

^{4}He 中に 6.4％ 溶けた ^{3}He の T_F は低温で 0.39 K になる．(2-164) の所で触れたように溶液中のモル比エントロピーは純粋の ^{3}He にくらべ 5〜6 倍も大きいことが推測できる．

4-2　Bose 分布

^{4}He のような Bose 粒子の集まりを次に考えよう．スピンは零とする．前節と同じように粒子間に力が働いていない簡単な場合をとりあげる．実際の ^{4}He のモデルにはならないが Bose 粒子という量子的性質がマクロにどう現われる

かを見るのが目的である． N 粒子の力学系としての方程式は（4-11）までスピンがないことを除けば Fermi 粒子系と同じである． Bose 粒子は同じ状態に何個でも入れるので（4-11）の N 個の（$\boldsymbol{k}$）の組に同じものがいくつあってもよい．多粒子系のエネルギーを（4-12）の形に書くと $n_{\boldsymbol{k}}$ は 0, 1, 2, … と零をふくむすべての正の整数値をとることができる．大分配関数は（4-14）と同様に

$$
\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_{\boldsymbol{k}}=0,1,2,\cdots} \exp(\beta \sum_{\boldsymbol{k}} (\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) n_{\boldsymbol{k}}) \\
&\quad \text{ただし } \sum n_{\boldsymbol{k}} = N \\
&= \sum_{n_{\boldsymbol{k}}=0,1,2,\cdots} \exp(\beta \sum_{\boldsymbol{k}} (\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) n_{\boldsymbol{k}}) = \prod_{\boldsymbol{k}} (1-\exp(\beta(\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}})))^{-1} \qquad (4\text{-}40)
\end{aligned}
$$

となるから

$$
\Omega = -PV = -kT \log \Xi = kT \sum_{\boldsymbol{k}} \log (1-\exp(\beta(\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}}))) \qquad (4\text{-}41)
$$

を得る．

（$\boldsymbol{k}$）状態にある粒子の平均数 $\langle n_{\boldsymbol{k}} \rangle$ は（3-153）より

$$
\begin{aligned}
\langle n_{\boldsymbol{k}} \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n} n_{\boldsymbol{k}} \exp (\beta(\mu N - E_n(N)))/\Xi \\
&= \sum_{n_{\boldsymbol{k}'}=0,1,2,\cdots} n_{\boldsymbol{k}} \exp(\beta \sum_{\boldsymbol{k}'} (\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}'}) n_{\boldsymbol{k}'})/\Xi \\
&= \sum_{n_{\boldsymbol{k}}=0,1,2,\cdots} n_{\boldsymbol{k}} \exp(\beta(\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) n_{\boldsymbol{k}}) / \sum_{n_{\boldsymbol{k}}=0,1,2,\cdots} \exp(\beta(\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) n_{\boldsymbol{k}}) \\
&= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\mu} \log \Big(\sum_{n=0,1,2,\cdots} \exp(\beta(\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) n) \Big) \\
&= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\mu} \log (1-\exp(\beta(\mu-\varepsilon_{\boldsymbol{k}}))) \\
&= 1/(\exp(\beta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu))-1) \qquad (4\text{-}42)
\end{aligned}
$$

となることがわかる．ここで μ は負であるとした． そうでないと（4-40）や（4-42）での和が発散してしまう．(4-42) で与えられる分布を Bose 分布という． (4-16) と (4-42) をくらべると分母の 1 の項の前の符号が異なるだけであるが，そのために体系の統計力学的性質は大変異なる．

絶対零度で Bose の分布がどうなっているかを見るため（4-42）で $\beta \to \infty$ とすると $\mu < 0$ である限りすべての $\langle n_{\boldsymbol{k}} \rangle$ は零になってしまう． 実際は μ は負ではあるが零に近いので，すべての粒子は一番エネルギーの低い $\boldsymbol{k}=0$ 状態

に入っているのである．(4-42) で $\boldsymbol{k}=0$ とおいて

$$N=\langle n_0\rangle=(\exp(-\beta\mu)-1)^{-1}, \qquad \beta\to\infty \tag{4-43}$$

したがって

$$\mu=-kT\log((1+N)/N)\sim-\frac{kT}{N}, \qquad T\to 0 \tag{4-44}$$

と化学ポテンシャルは N^{-1} に比例して小さい．このようにエネルギー最低の状態にマクロに大きな数の粒子が入ることを Bose-Einstein 凝縮という．

温度を上げていくと，次第に粒子が熱的に励起され，図 4-2 の点線のように Bose-Einstein 凝縮をしている粒子数が減る．もっと高温になると凝縮をしている分がなくなって実線のような分布を示すであろう．その限界の温度 T_0 は化学ポテンシャルがまだ零であることを用いて

$$N=\sum_{\boldsymbol{k}}(\exp(\beta_0\varepsilon_{\boldsymbol{k}})-1)^{-1}=\frac{V}{(2\pi)^3}\int d\boldsymbol{k}(\exp(\beta_0\varepsilon_{\boldsymbol{k}})-1)^{-1}$$

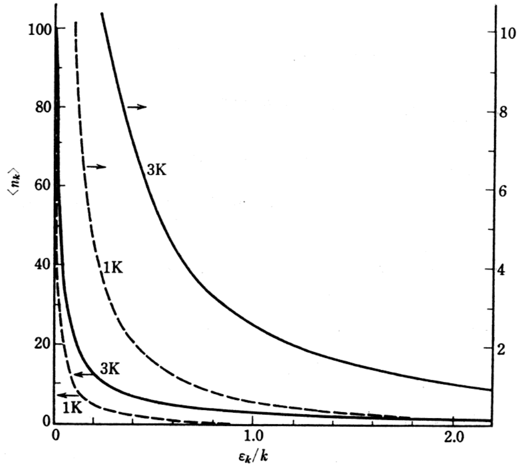


図 4-2　Bose 分布

分布関数 $(\exp(\beta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu))-1)^{-1}$ の図．$T=0\,\mathrm{K}$ ではすべての粒子は $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}=0$ の状態にある．実線は $T>T_0$，点線は $T<T_0$．二つずつ曲線があるのはスケールの違いでそれぞれ矢印の方のスケールを用いている．実線の下の面積が粒子総数を与える．それと点線の下の面積の差が，点線の温度で $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}=0$ の状態に凝縮している粒子数を与える．数字は $T_0=2.75\,\mathrm{K}$ の系に対するもの．$T=3\,\mathrm{K}$ では $\mu=-0.0303k$，$\langle n_{\boldsymbol{k}=0}\rangle=98.5$ である．

$$=\frac{V}{2\pi^2}\int_0^\infty k^2dk(\exp(\beta_0\varepsilon_k)-1)^{-1}=\frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{\beta_0\varepsilon}-1}$$

$$=\frac{V(m/\beta_0)^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\frac{\sqrt{x}\,dx}{e^x-1}=\frac{VN(\beta_0{}^{-1})}{\beta_0}\int_0^\infty\frac{\sqrt{x}\,dx}{e^x-1} \tag{4-45}$$

から求められる．$N(\beta_0{}^{-1})$ は (4-32) で $\varepsilon=\beta_0{}^{-1}$ とおいたものである．(4-45) の積分は付録 J で示すように

$$\int_0^\infty\frac{\sqrt{x}\,dx}{e^x-1}=2.31 \tag{4-46}$$

となる．これを (4-45) に入れると

$$kT_0=\beta_0{}^{-1}=\frac{3.31\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \tag{4-47}$$

と求まる．これが Bose-Einstein 凝縮のはじまる温度である．

^{4}He の密度は表 3-1 に 4.4 K 飽和蒸気圧のときの値が与えてある．m として自由な ^{4}He の質量をとると (4-47) から $T_0=2.75$ K を得る．これは図 2-5 の超流動転移温度 $T_3=2.17$ K に非常に近い．このことから超流動現象は Bose-Einstein 凝縮と密接な関係があると推測される．

$T<T_0$ のときの Bose-Einstein 凝縮の様子は (4-42) より

$$N=\langle n_0\rangle+\sum_k(\exp(\beta\varepsilon_k)-1)^{-1}=\langle n_0\rangle+N(\beta_0/\beta)^{3/2} \tag{4-48}$$

となるから

$$\langle n_0\rangle=N(1-(T/T_0)^{3/2}) \tag{4-49}$$

と求まる．(4-48) で (4-45) が β_0 の 3/2 乗に逆比例することを用いた．他の熱力学量は付録 J で計算した．結果だけをまとめると

$$\Omega=-0.513NkT(T/T_0)^{3/2} \tag{4-50}$$

$$S=-5\Omega/2T,\qquad U=-3\Omega/2 \tag{4-51}$$

$$c_V=1.96R(T/T_0)^{3/2} \tag{4-52}$$

$$P=-\Omega/V=1.341(m/2\pi\hbar^2)^{3/2}(kT)^{5/2} \tag{4-53}$$

(4-53) から凝縮相では，温度が決まると圧力が一意的に決まってしまう．定圧比熱，等温圧縮率，熱膨脹率のような量は存在しない．これは化学ポテンシャルが一定の系に共通した性質である．

(4-50) の計算からわかるように $\boldsymbol{k}=0$ の状態を占めるマクロな数の粒子は Ω に寄与しない．当然 S にも寄与しない．^{4}He の超流動が Bose-Einstein 凝

縮に関連があるとすると，その超流動成分は $\boldsymbol{k}=0$ の状態を占める粒子群であるからエントロピーをもたないものと期待できる．このことを (2-155) で用いた．

$T>T_0$，$\Delta T=T-T_0\ll T_0$ の領域での計算も付録 J にある．変数を T, V, N にとると

$$\mu\simeq-1.222kT(\Delta T/T_0)^2 \tag{4-54}$$

$$\Omega/N=-0.513kT(T/T_0)^{3/2}+1.222kT(T/T_0)^{3/2}(\Delta T/T_0)^2 \tag{4-55}$$

$U=-3\Omega/2$,　　(3-150), (J-18), (J-22), (J-26) による．

$$c_V=\frac{N_A}{N}\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=1.96R(T/T_0)^{3/2}-4.58R(T/T_0)^{3/2}(\Delta T/T_0)^2$$
$$-3.67R(T/T_0)^{5/2}(\Delta T/T_0)+\cdots \tag{4-56}$$

変数を T, P, N にとると

$$kT_0=2.68(\hbar^2/m)^{3/5}P^{2/5} \tag{4-57}$$

$$\mu=-1.284k\Delta T \tag{4-58}$$

$$c_P=0.987R\sqrt{T_0/\Delta T} \tag{4-59}$$

以上の結果をまとめるために P-V 図を描いたのが図 4-3 である．V の小さい凝縮相では P は T だけで決まり V によらない．(4-47) をみたす V の値より大きくなると P-V 曲線は (J-18) と (J-22) から μ を消去した関係式で与えられるが，これは通常の気体の状態方程式とよく似たふるまいを示

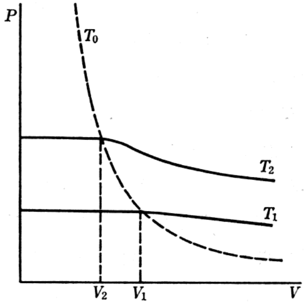


図 4-3 理想 Bose 系の等温図

曲線 T_0 は凝縮がはじまる境界線．その左側は凝縮相．圧力は体積によらず温度だけで決まる．$T_2>T_1$ である[56]．

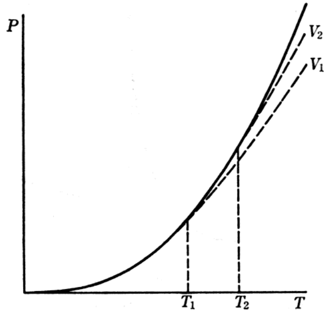


図 4-4 理想 Bose 系の等積図

実線は凝縮相を示す．温度が高くなって体積 V_1 に対する T_0（T_1 と表わした）になると圧力は実線から点線へ移る．$V_1>V_2$ である．実線の左側の領域は実現しない．

す．移り変わりの T_0 の線上では体積の大きい方から近づいても $\partial P/\partial V)_T \to 0$ であることを示せる．図 4-4 には P-T 図を示した．凝縮相は (4-57) の曲線上にあり，曲線の左側の領域は実現しない．ある温度 T_1 に着目すると，対応する臨界体積 V_1 より小さな体積の圧力は曲線上の点にある．

定積比熱は (4-52) と (4-56) から T_0 で連続であり，その微分が

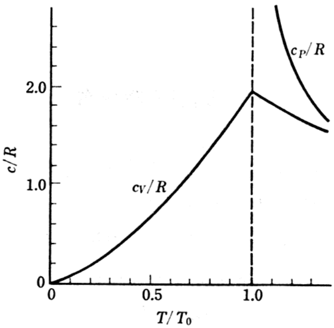


図 4-5 理想 Bose 系の比熱

凝縮相の c_V は $T^{3/2}$ に比例し，T_0 で連続であるが微分が不連続変化をする．高温側の c_P は $(\Delta T)^{-1/2}$ で発散する．凝縮相では c_P は存在しない．

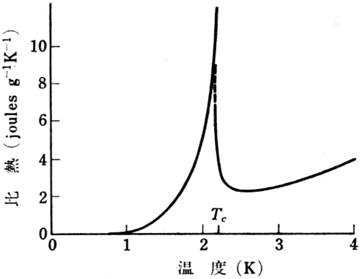


図 4-6 液体 ^{4}He の比熱．飽和蒸気圧下[57)]

超流動転移点 T_c で発散する．この形が λ の字に似ているので λ 転移と呼ばれる．低温の領域では T^3 に比例して小さくなっている．

$$\Delta \frac{dc_V}{dT} = \left.\frac{dc_V}{dT}\right|_{T_0+} - \left.\frac{dc_V}{dT}\right|_{T_0-} = -3.67R/T_0 \tag{4-60}$$

だけとぶ．図 4-5 に比熱を示す．一方液体 ^{4}He で測られた低温比熱を図 4-6 に示す．飽和蒸気圧下のもので T_c で発散しているし，低温では T^3 に比例している．理想 Bose 系の高温側の定圧比熱は発散するが，飽和蒸気圧下の比熱を計算すると圧縮率の発散と打ち消して特異なふるまいは見られない．液体 ^{4}He の超流動に Bose-Einstein 凝縮が大切な役割を果たしているのは確かであるにしても熱的励起の性質は ^{4}He 間の相互作用によって大きく変わっていることがうかがえる．

4-3 輻射の熱分布

Bose 分布のもう一つの例は輻射または光子の分布である．容器の中に閉じこめられた光子は壁に吸収されたり放出されたりして平衡状態に達する．その分布は本質的に前節の Bose 分布であるが，^{4}He と異なる点は二つある．その一つは波数 $\boldsymbol{k}$ をもつ光子のエネルギーが (4-8) の $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$ ではなく

$$\hbar\omega_{\boldsymbol{k}} = \hbar ck \tag{4-61}$$

であることで，もう一つは光子の化学ポテンシャルは常に零だということである．光子は吸収されたり放出されたりするのでその総数は一定でない．容器の体積と温度を決めれば熱力学的状態が定まってしまう筈である．ということ

は，かりに自由エネルギー $F(T, V, N)$ を求めたとすると実現する状態はそれが N について極小なところであるから

$$\partial F/\partial N=\mu=0 \tag{4-62}$$

となって化学ポテンシャルは零になる．

以上の二点を考慮すれば波数 $\boldsymbol{k}$ の光子の平均数は（4-42）から

$$\langle n_{\boldsymbol{k}}\rangle=1/(\exp(\beta\hbar\omega_{\boldsymbol{k}})-1) \tag{4-63}$$

となる．振動数 $\omega_{\boldsymbol{k}}$ が $\omega<\omega_{\boldsymbol{k}}<\omega+d\omega$ であるような光子の数は（4-61）に注意して

$$dN_\omega=V\frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}\bigg/(\exp(\beta\hbar\omega)-1) \tag{4-64}$$

となる．ここで偏光の自由度 2 を考慮した．結局そのスペクトルに含まれる輻射のエネルギーは

$$dE_\omega=\hbar\omega dN_\omega=\frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\omega^3 d\omega/(\exp(\beta\hbar\omega)-1) \tag{4-65}$$

で，これは有名な Planck の式である．

$\mu=0$ であるから $\Omega=F$ である．（4-41）より

$$\begin{aligned}F&=kT\sum_{\boldsymbol{k}}\log(1-\exp(-\beta\hbar ck))\\&=\frac{VkT}{\pi^2}\int_0^\infty k^2 dk\log(1-\exp(-\beta\hbar ck))\\&=-\frac{V}{3\pi^2(\hbar c)^3\beta^4}\int_0^\infty x^3 dx/(\exp(x)-1)=-\frac{\pi^2 V}{45(\hbar c)^3\beta^4}\end{aligned} \tag{4-66}$$

ここで（J-1），（J-6），（I-17）を使った．（4-66）を

$$F=-\frac{4\sigma}{3c}VT^4, \qquad \sigma=\frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 c^2}=5.67\times10^{-5}\ \mathrm{g\ sec^{-3}\,deg^{-4}} \tag{4-67}$$

と書いたときの σ を Stephen-Boltzmann 定数という．

$$U=F+TS=F-T\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=\frac{4\sigma}{c}VT^4 \tag{4-68}$$

はよく知られた T^4 則である．定積比熱は

$$c_V=\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{16\sigma}{c}VT^3 \tag{4-69}$$

と T^3 に比例する．

4-4 固体の低温比熱

固体，特に結晶の特性は原子が結晶格子の格子点の周りでいつも微小な振動をしていることである．その熱的性質を知るには運動の様子を調べなければならない．はじめに原子が一列に並んだ場合を考えてみよう．図 4-7 に示したように n 番目の原子の格子点からの変位を x_n とする．力は隣り合った原子の間にのみ働くとしその大きさは二原子の距離と格子間隔 a の差に比例するとしよう．より近ければ斥力，遠ければ引力である．つまり自然な長さが a であるようなバネで結びつけられた粒子系を考える訳で，バネの強さを α，粒子の質量を m とすると運動方程式は

$$m\ddot{x}_n=-\alpha(2x_n-x_{n-1}-x_{n+1}) \tag{4-70}$$

となる．x_n を

$$x_n=f_q(t)\exp(iqna) \tag{4-71}$$

として代入すると $f_q(t)$ に対する方程式

$$m\ddot{f}_q=-2\alpha(1-\cos qa)f_q \tag{4-72}$$

を得る．これはすぐ解けて

$$f_q(t)=f_{q\pm}\exp(\pm i\omega_q t), \qquad \omega_q=2\sqrt{\alpha/m}\sin(qa/2) \tag{4-73}$$

を与える．$f_{q\pm}$ は初期条件で定まる常数である．波数 q に対しては (4-9) と同様な周期的境界条件を課す．原子の総数を N としたとき，$n>N$ の所では同じ運動状態がくりかえされているとする．その条件は (4-71) から

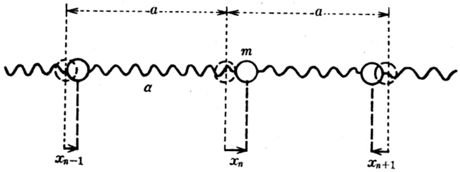


図 4-7 一次元原子系のモデル

実線の円が原子を表わす．左から $n-1$ 番目，n 番目，$n+1$ 番目の原子とする．m を原子質量．互いに強さ α のばねによって結びつけられている．点線の円は各原子の平衡の位置で，そこからの変位を x_{n-1}，x_n，x_{n+1} とする．a は格子間隔．

$$qNa=2h\pi \qquad (h=\text{整数}) \tag{4-74}$$

であるから波数 q が

$$q=2h\pi/(Na) \tag{4-75}$$

というとびとびの値をとることがわかる．ところで自由度の総数は N であるから，h としては $-N/2<h\leq N/2$ の値しかとれず，q は

$$-\pi/a<q\leq\pi/a \tag{4-76}$$

の中にのみある．振動数 ω_q は (4-73) より $q\to 0$ で

$$\omega_q\simeq sq, \qquad s=a\sqrt{\alpha/m} \tag{4-77}$$

と q に比例する．この常数 s を音速という．

三次元に話を適用すると複雑にはなるが解くことができて (4-73) の型の基準振動が求まる．その結果によると基準振動のうちの三個は $q\to 0$ の長波長で q に比例して零になる振動数をもつ．これを音響型の振動という．

$$\omega_{\boldsymbol{q}i}=s_i q \qquad (q\to 0\,;\ i=1,2,3 \quad \text{音響型}) \tag{4-78}$$

$\boldsymbol{q}$ の方向が結晶の対称性のよい方向であると，三つのうちの一つは原子が $\boldsymbol{q}$ の方向に振動する縦波であり，他の二つは $\boldsymbol{q}$ に垂直な方向に振動する横波である．一般の $\boldsymbol{q}$ 方向ではこれらが混合した運動をする．音響型以外の基準振動を光学型という．その振動数は高く零にならない．

話を量子力学に変えよう．三次元系での (4-70) に対応する運動方程式を与える Hamiltonian H を交換関係

$$[p_{n'}, x_n]=(\hbar/i)\,\delta_{nn'} \tag{4-79}$$

の下に対角比すればよい．結果は

$$H=\sum_{\boldsymbol{q},i}\hbar\omega_{\boldsymbol{q}i}\left(n_{\boldsymbol{q}i}+\frac{1}{2}\right) \tag{4-80}$$

となる．$n_{\boldsymbol{q}i}$ は波数 $\boldsymbol{q}$，偏り i の基準振動の量子数である．これが 0, 1, 2, … の値をとれる Bose 粒子であることは，説明は省略するが (4-79) より保証される．このように量子化された基準振動のことを phonon と呼ぶ．

phonon のエネルギー $\hbar\omega_{\boldsymbol{q}i}$ は中性子の非弾性散乱によって測定できることを 2-8 節で述べた．例として $\boldsymbol{q}$ が (1, 0, 0) 方向という向きにある鉛の $\omega_{\boldsymbol{q}i}$ を図 4-8 に示す．横波の振動数の最大値 1.2×10^{12} cps は温度にすると 58 K ぐらいであるから，それよりも低温を問題にする限り $\omega_{\boldsymbol{q}i}$ は q に比例すると

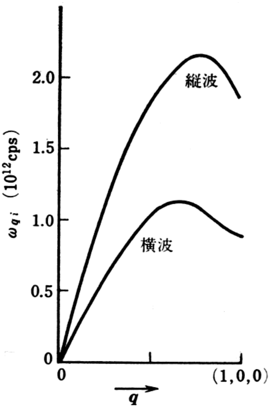


図 4-8　鉛の phonon の振動数 ω_{qi}. (1, 0, 0) 方向

中性子散乱によって測定された鉛の ω_{qi}. $\boldsymbol{q}$ は (1, 0, 0) 方向. 単位の cps は cycles per second の略で 1 cps$=2\pi\,\mathrm{sec}^{-1}$. q の小さいところの直線部分が音速 s_i を与える[58].

してもよい. 音速は

$$s_{\text{横波}}=1.3\times10^5\ \mathrm{cm/sec} \tag{4-81}$$

$$s_{\text{縦波}}=2.2\times10^5\ \mathrm{cm/sec} \tag{4-82}$$

であるが, これは方向によって 10 % 以上も変化する.

(4-70) では粒子に働く力が二原子間距離と a の差に比例するとした. これはその差が小さいときに成り立つ近似で, 実際は差の二乗や三乗などに比例する項が小さいながら存在するであろう. 二乗の項は phonon でいえば一個の phonon が二個にこわれたり, 二個がぶつかって一個になったりする過程があることを意味する. また金属のように伝導電子のある系では (4-39) の下で述べたように, 電子は phonon を放出したり吸収したりする. このように phonon は前節の光子と同様, 総数を保存しない. したがってその化学ポテンシャルは零である.

話を低温に限って (4-78) が成り立つとすると自由エネルギーは (4-66) と完全に同様に求まる. 二つの偏光の代りに音速の異なる三つの偏りがあることに注意すれば

$$F=-\frac{\pi^2 V}{90\beta^4}\left(\sum_{i=1}^{3}\frac{1}{(\hbar s_i)^3}\right) \tag{4-83}$$

一次元のとき波数 q には (4-76) の制限があった． 三次元のときも物体が等方的であるとして q の最大値 q_m を自由度の総数から

$$3N=\sum_{i=1}^{3}\sum_{|\boldsymbol{q}|<q_m}1=\frac{3V}{2\pi^2}\int_0^{q_m}q^2dq=\frac{V}{2\pi^2}q_m{}^3,\qquad q_m=(6\pi^2N/V)^{1/3} \tag{4-84}$$

と定める． q_m を用いて Debye 温度 θ を

$$k\theta=\hbar sq_m,\qquad 3/s^3\equiv\sum_i 1/s_i{}^3 \tag{4-85}$$

で定義する． (4-83) は

$$F=-\frac{\pi^4}{5}Nk(T/\theta)^3T \tag{4-86}$$

となり，エントロピーと比熱は

$$S=(4/5)\pi^4Nk(T/\theta)^3,\qquad c_V=(12/5)\pi^4R(T/\theta)^3 \tag{4-87}$$

と T^3 に比例する． c_V の式は (2-82) に他ならない． 比熱の実測値から求めた Pb の θ は 90K 程度である[52]． 鉛の結晶構造が図 4-9 に示すように面心立方で格子定数が 4.93 Å である[52]ことから (4-85) を用いて計算した θ と合うかどうか試すことを勧める．

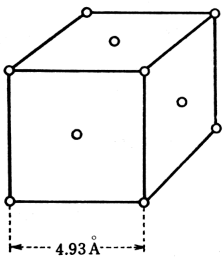


図 4-9　面心立方 (fcc) 構造 (鉛)
立方体の各頂点の他に各面の中心に一個ずつ原子が存在する．
平均の密度 N/V を求めて (4-84) に代入すればよい．

4-5　磁性体の例

磁性体やその磁性の起源についてはいろいろな種類があることが知られてい

るが，ここではその最も簡単な例として磁性体を構成する原子またはイオンが磁気能率をもっている場合をとりあげよう．i 番目のイオンの磁気能率を $\boldsymbol{\mu}_i$ とし一定の磁場 $\boldsymbol{H}$ がかかっているとしよう．磁気能率の間の相互作用が小さくて無視できるとき系のエネルギーは

$$E=-\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{\mu}_i\boldsymbol{H}=-\mu H\sum_{i=1}^{N}\cos\theta_i \tag{4-88}$$

である†．$\boldsymbol{\mu}_i$ の大きさはひとしいとし，磁場の方向との間の角度を θ_i とした．磁性体に外からかけた外場と H との関係については付録 K で考える．第 3 章での粒子系の例とは異質であるが，位相空間が $(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2, \cdots, \theta_N, \varphi_N)$ によって張られる $2N$ 次元空間であると考えれば第 3 章の古典統計の結果がそのまま適用できる． ここで θ_i, φ_i は $\boldsymbol{H}$ の方向を軸とした球座標の角度変数である．分配関数を計算すると

$$\begin{aligned} Z(T,H,N) &= \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1\cdots\sin\theta_N d\theta_N \int_0^{2\pi} d\varphi_1\cdots d\varphi_N \exp(-\beta E) \\ &= \left(2\pi\int_0^\pi \sin\theta d\theta \exp(\beta\mu H\cos\theta)\right)^N \\ &= (4\pi\sinh(\beta\mu H)/\beta\mu H)^N \end{aligned} \tag{4-89}$$

となる．これから自由エネルギー F' を

$$F'=-kT\log Z=-NkT\log(4\pi\sinh(\beta\mu H)/\beta\mu H) \tag{4-90}$$

と求めると，これは H が変数になっているから (1-54) に対応する F ではなくて

$$F'=F-HI \tag{4-91}$$

である．したがってその変化は

$$dF'=-SdT-PdV-IdH \tag{4-92}$$

となるから，全系の磁気能率 I は

$$I=-\partial F'/\partial H=N\mu\left[\coth(\beta\mu H)-\frac{1}{\beta\mu H}\right]=N\mu L(\beta\mu H) \tag{4-93}$$

となる．ここで

$$L(x)\equiv\coth x-x^{-1} \tag{4-94}$$

は Langevin 関数と呼ばれる．x が小さいとき

† 磁気能率の回転の運動エネルギーは興味ある結果を生じないので無視した．

$$x\coth x = 1+\frac{x^2}{3}-\cdots \tag{4-95}$$

であるから磁場 H が弱いか温度 T が高いときは

$$I \to \frac{N\mu^2}{3kT}H \qquad (\mu H/kT\to 0) \tag{4-96}$$

である．磁化率 χ を

$$\chi = I/(VH) \tag{4-97}$$

で定義すると（4-96）の極限で

$$\chi=\rho\mu^2/(3kT), \qquad (\rho=N/V,\ \ \mu H/kT\to 0) \tag{4-98}$$

と温度に反比例する．これを Curie の法則という．

次にイオンの磁気能率を量子論で考えよう．量子論ではイオンの磁気能率はスピンと密接に関係している． 3-7 節で述べたようにスピンの大きさが I であると，その z 成分は $-I,\ -I+1,\cdots,I$ の $2I+1$ 個の値をとれる． z 方向を磁場 H の方向にとろう．すると i 番目のイオンの磁場方向の磁気能率成分 μ_{zi} は $g\mu_B m$ $(m=-I,\cdots,I)$ の $2I+1$ 個の値をとる． g は Lande の g 因子と呼ばれるものでイオンの種類によって異なる値をとる常数である．μ_B は

$$\mu_B=|e|\hbar/(2mc)=0.927\times10^{-20}\,\text{erg gauss}^{-1} \qquad (m=\text{電子質量}) \tag{4-99}$$

で定義され Bohr 磁子という．

全系の量子状態 ψ_n はおのおののスピンの z 成分の値 m_i $(i=1,\cdots,N)$ を指定することによって決まる．そのエネルギーは（4-88）に対応して

$$E_n=-g\mu_B H\sum_{i=1}^N m_i \tag{4-100}$$

で与えられる．分配関数は（3-155）より

$$\begin{aligned}Z(T,H,N)&=\sum_{\substack{m_i=-I,\cdots,I\\ i=1,\cdots,N}}\exp\left(\beta g\mu_B H\sum_{i=1}^N m_i\right)\\ &=\left(\sum_{m=-I}^{I}\exp\left(\beta g\mu_B Hm\right)\right)^N\\ &=\left(\sinh\left(\beta g\mu_B H\frac{2I+1}{2}\right)\Big/\sinh(\beta g\mu_B H/2)\right)^N\end{aligned} \tag{4-101}$$

と得られる．ここで

$$\sum_{m=-I}^{I} x^m = x^{-I}\sum_{m=0}^{2I} x^m = (x^{2I+1}-1)/(x^I(x-1))$$
$$= (x^{I+1/2}-x^{-I-1/2})/(x^{1/2}-x^{-1/2}) \tag{4-102}$$

を用いた．自由エネルギー F' は

$$F' = -NkT\log\left(\sinh\left(\beta g\mu_B H\frac{2I+1}{2}\right)\Big/\sinh\left(\beta g\mu_B H/2\right)\right) \tag{4-103}$$

で，エントロピー S は (4-92) より

$$\begin{aligned} S = -\partial F'/\partial T = Nk\Big(&(\beta g\mu_B H/2)\coth(\beta g\mu_B H/2) \\ &-\frac{2I+1}{2}\beta g\mu_B H\coth\left(\beta g\mu_B H\frac{2I+1}{2}\right) \\ &+\log\left(\sinh\left(\beta g\mu_B H\frac{2I+1}{2}\right)\Big/\sinh(\beta g\mu_B H/2)\right)\Big) \end{aligned} \tag{4-104}$$

全磁気能率は

$$I = -\partial F'/\partial H = Ng\mu_B I\, B_I(g\mu_B IH/kT) \tag{4-105}$$

ただし

$$\begin{aligned} B_I(x) &= \frac{d}{dx}\log\left(\sinh\left(\frac{2I+1}{2I}x\right)\Big/\sinh\left(\frac{x}{2I}\right)\right) \\ &= \frac{2I+1}{2I}\coth\left(\frac{2I+1}{2I}x\right)-\frac{1}{2I}\coth\frac{x}{2I} \end{aligned} \tag{4-106}$$

で，これを Brillouin 関数という．$x\ll 1$ では

$$B_I(x) \simeq \frac{I+1}{3I}x \qquad (x\ll 1) \tag{4-107}$$

であるから弱磁場，高温での磁化率は

$$\chi = \rho I(I+1)(g\mu_B)^2/(3kT), \qquad |g\mu_B IH/kT|\ll 1 \tag{4-108}$$

と再び Curie の法則の形になる．$I\to\infty$，$g\mu_B I\to\mu$ の極限で Brillouin 関数が Langevin 関数に一致し量子論と古典論が同じになるのは明らかである．

(4-104) で $H\simeq 0$ とおくと (4-95) を用いて

$$S(T,H,N) = Nk[\log(2I+1)-I(I+1)(g\mu_B H)^2/6(kT)^2], \qquad |g\mu_B IH/kT|\ll 1 \tag{4-109}$$

$H=0$ のときの第一項は温度によらない値となる．これは量子論的なスピンが磁場の影響を受けずに各自ばらばらな向きを向いているときのエントロピー

で，スピンのエントロピーとしては最大の値である．(2-105) で固体 ^{3}He の1モルあたりのエントロピーを $R\log 2$ としたのは，^{3}He では $I=1/2$ であったからに他ならない．一般に磁場がかかっているときのエントロピーは H と T とに独立によらずに $\beta\mu_B H=\mu_B H/kT$ という比を通じてのみよることを (4-104) は示している．

熱力学の第三法則によれば，絶対零度に近づくと磁場のないときのスピン系のエントロピーも (4-109) から減少して零に近づく筈である．この節では考慮しなかったスピンの間の相互作用が温度が下がるにつれ重要となり，やがてあるスピンの向きと隣りのスピンの向きとがはっきりした対応関係にあるような秩序正しい状態になってエントロピーが減る．固体 ^{3}He の例でも[59] 1.1 mK 付近で反強磁性という秩序相へ転移するためにエントロピーが急減するのが観測されている．

この低温でエントロピーが急減する事実を用いてスピン系を寒剤に使うことができる†．それは断熱消磁という方法であるが，その原理を理解するために系の1モルあたりのエントロピー S_m を温度の関数として図 4-10 に示す．こ

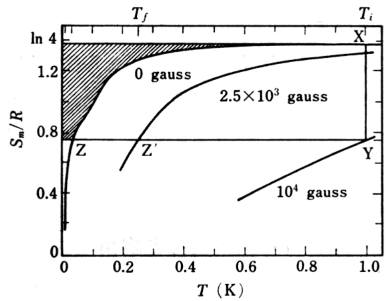


図 4-10 CPA のモルあたりエントロピー S_m と断熱消磁[31]

S_m は磁場が 0, 2.5×10^3, 10^4 gauss の三つの場合について示した．CPA を 1 K 付近まで予冷し，10^4 gauss の磁場を分けるとY点に至る．断熱的に磁場を小さくすると Z 点や Z′ 点のような低温度に達する[60),61)]．

† 可能性は Debye (1926), Giaugue (1927) によって指摘され De Haas, Wiersma and Kramers (1933), Giaugue and MacDougall (1933), Kurti and Simon (1934) によって実験された．

れは CPA† と呼ばれる塩のもので $H=0$, 2.5×10^3, 10^4 gauss の三つの磁場に対するものである．まず液体 He によって 1K 付近まで冷却する．この温度 T_i でエントロピーに対する格子振動の寄与 (4-87) が十分小さくなっていて無視できることが必要である．この点を X としよう．次に等温的に磁場をかける．たとえば 10^4 gauss の磁場をかけると S は減少して Y 点に至る．この過程の間に $-Q=T_i[S(\mathrm{X})-S(\mathrm{Y})]$ の熱量が寒剤の He に放出される．次に塩と外界との熱接触を断って断熱的に $H\to0$ と磁場を零にする．断熱過程であるから S は一定で Z 点に到達する．次に冷却したい試料と塩と熱接触させれば，塩は $H=0$ の線にそって熱を吸収しながら X 点の方へもどる．このとき吸収することのできる熱量は図 4-10 の斜線をつけた部分の面積である．断熱消磁は $H\to0$ まで行なう必要は必ずしもない．Z′ 点のようにある強さのところで止めてもよい．最低温度 T_f は高くなるけれども，吸収できる熱量は増す．T_f でもスピン間の相互作用がまだ小さいような場合は (4-104) が H/T だけの関数であることから T_f の大きさに見当をつけることができる．消磁前の磁場を H_i, 消磁後のそれを H_f とすると S が一定であるから

$$H_i/T_i=H_f/T_f \tag{4-110}$$

となる．図 4-10 はこの関係をよくみたしている．

なるべく低温まで達する寒剤を得ようと思ったら秩序相への転移がなるべく低温で起こるもの，つまりスピン間の相互作用がなるべく弱いものを選べばよい．よく使われるのは 1-8 節で触れた CMN という塩で転移温度は 1.9 mK 付近にある．

4-6　核磁性の応用

原子やイオンのスピンの代りに原子核のスピンを用いたらもっと低温へ到達できるのではないかという考えは1934年に出され1956年にはじめて実験された††．原子核のスピンの大きさを I とすると磁気能率の z 成分はイオンの場合と同じように $g_N\mu_N m$ $(m=-I,\cdots,I)$ という値をとる．μ_N は

---

† CPA : $[\mathrm{Cr_2(SO_4)_3\cdot K_2SO_4\cdot 24H_2O}]$, I=3/2, $g=1.97$.

†† Gorter (1934), Kurti and Simon (1935) ; Kurti, Robinson, Simon, and Spohr (1956).

$$\mu_N=|e|\hbar/(2m_pc)=5.049\times10^{-24}\ \mathrm{erg\ gauss^{-1}} \qquad (m_p=\text{陽子質量}) \tag{4-111}$$

で核 Bohr 磁子という．これは (4-99) にくらべて 3 桁小さいので核スピン間の相互作用もかなり小さいことが予想されるからである．核スピンの間の相互作用が磁気双極子相互作用であるとしてその大きさを当たってみよう．磁気能率 $\boldsymbol{\mu}_i$ をもった双極子が $\boldsymbol{r}_i$ にあるとしてそれらが N 個あるときのエネルギーは

$$E=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left[\frac{\boldsymbol{\mu}_i\boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3}-\frac{3(\boldsymbol{\mu}_i\boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j\boldsymbol{r}_{ij})}{r_{ij}^5}\right], \qquad \boldsymbol{r}_{ij}=\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j \tag{4-112}$$

であるから，原点にある一個の双極子が相互作用によって受けるエネルギーの変化は

$$\epsilon=\boldsymbol{\mu}_0\sum_i\left[\frac{\boldsymbol{\mu}_i}{r_i^3}-\frac{3\boldsymbol{r}_i(\boldsymbol{\mu}_i\boldsymbol{r}_i)}{r_i^5}\right]\sim\frac{\mu^2}{r^3}\sim\mu^2\rho\sim(g_N\mu_N I)^2\rho \tag{4-113}$$

の程度である．よく実験に使われる銅の例[31]では Cu^{63}, Cu^{65} で $I=3/2$, $g_N=1.5$, モル体積$=7.09\ \mathrm{cm^3/mole}$ で (4-113) を計算すると

$$\epsilon/k\sim10^{-7}\mathrm{K} \tag{4-114}$$

という値を得る．これから核スピンが秩序相へ転移するのは 10^{-7} K ぐらいの低温で，その付近の温度領域までは寒剤として用いる可能性があることを示している．

核スピンを用いる冷却法を核断熱消磁法というが，熱力学的原理は断熱消磁と同じである．現在の実験ははじめの磁場が，$H_i\sim6\times10^4$ gauss, はじめの温度が $T_i\sim10^{-2}$K 程度で行なわれている．すると $g_N\mu_N H_i/kT_i=0.33$ であるので (4-109) の S の展開が用いられる範囲である．核スピン系の比熱は

$$\begin{aligned}c_N&=(RI(I+1)/3)(g_N\mu_N H/kT)^2\equiv\Lambda H^2/T^2,\\ \Lambda&=(RI(I+1)/3)(g_N\mu_N/k)^2\end{aligned} \tag{4-115}$$

となる．

核断熱消磁のときの大きな問題はスピン系が冷えたあとでどのようにして周囲から熱を受け取るかということである．銅のような金属には電気伝導の役割をする自由に動ける電子があって Fermi 分布をしている．スピンが磁場の方向に向いていた核に，スピン逆向きの電子が衝突して互いにスピンの向きを変えて散乱する．これによって核スピンは次第に向きを変えてエントロピーを増

す．磁場の方向に向いていた核スピンがこの散乱によってはじめの状態の記憶を失っていくことを緩和という．緩和現象に要する時間を緩和時間と呼び T_1 で表わす．核スピン緩和に関与できる伝導電子は Fermi 分布のエネルギーの高いところの幅 kT ぐらいの状態に存在するものだけである（図 4-1 参照）．もっとエネルギーの低いところの電子は核と衝突しても運動量やスピンを変化できない．変化後の状態には既に他の電子が存在して，排他律によって新しい電子は入れないからである．T_1 は衝突する電子の数に反比例するから

$$T_1T=\kappa \qquad (\text{定数}) \tag{4-116}$$

が成り立つ．

このように核断熱消磁を行なうとまず核スピンが冷えそれから電子が次第に冷えていく．電子が次に試料を冷却する訳であるから簡単のために核スピン系の温度 T_s と電子系の温度 T_e があって後者が試料の温度であると考えよう．(4-116) の温度 T は T_e である．核スピン系の内部エネルギーの時間変化を計算してそれが T_s の変化であるとみなして方程式を導くと

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{T_s}\right)=-\frac{1}{T_1}\left(\frac{1}{T_s}-\frac{1}{T_e}\right) \tag{4-117}$$

を得る†．

実際には熱のもれが多少あって外から余分な熱が入ってくるのはやむをえない．消磁過程でもそれがあって完全に断熱的にはならないが複雑なので緩和過程に対する効果だけを考えよう．緩和の最終段階での核スピンと電子の温度が T_s，T_e であったとすると，そのとき核スピンが毎秒あたり吸収する熱量は (4-115)，(4-116) と (4-117) より

$$\dot{Q}=\frac{Nc_N}{N_A}\frac{dT_s}{dt}=(N/N_A)(\Lambda H^2/\kappa)(T_e-T_s)/T_s \tag{4-118}$$

である．これが熱の毎秒あたりのもれ $\dot{Q}_L$ にひとしくなったとき T_s，T_e になる．したがって

$$\frac{T_e}{T_s}-1=N_A\kappa\dot{Q}_L/(N\Lambda H_f{}^2) \tag{4-119}$$

を得る．H_f は消磁後の磁場の強さ，T_s は T_f になる．(4-110) を用いれば消磁前の H_i と温度 T_i で

† 付録 L．

$$T_e=\frac{T_i}{H_i}H_f+\frac{N_A\kappa\dot{Q}_LT_i}{N\Lambda H_i}\ \frac{1}{H_f} \tag{4-120}$$

と書けるから，これを最小にするためには $dT_e/dH_f=0$ とおいて

$$H_f=\sqrt{\frac{N_A\kappa\dot{Q}_L}{N\Lambda}} \tag{4-121}$$

と終りの磁場を零でない値に止めた方がよい．そのときの T_e は (4-121) を (4-119) へ代入して

$$T_e/T_f=2 \tag{4-122}$$

と電子は核スピンの温度の二倍までは冷やせる可能性がある．

(4-119) の状態に達した後核スピンは $\dot{Q}_L$ を吸収して暖まるが，その温度変化は (4-118) と同じく

$$\frac{dT_s}{dt}=N_A\dot{Q}_LT_s^2/(N\Lambda H_f^2) \tag{4-123}$$

で決まるので T_f から T まで暖まるに要する時間は

$$\Delta t=(N\Lambda H_f^2/(N_A\dot{Q}_L))\left(\frac{1}{T_f}-\frac{1}{T}\right) \tag{4-124}$$

で与えられる．

例として二つの場合の数値を求めよう[31]．試料は銅で，$H_i=6\times10^4$ gauss, $T_i=10^{-2}$K，$\kappa=1.1$ sec deg，$N_A\dot{Q}_L/N=1$ nW/mole$=10^{-2}$ erg sec^{-1} mole^{-1} とすると (4-115) より $\Lambda=3.14\times10^{-7}$ erg deg mole^{-1} gauss^{-2} を得る．最初の例として消磁後の磁場を殆んど零にして $H_f=3$ gauss とすると，核スピン温度に対する (4-110) と (4-119)，(4-124) より

$$H_f=3\text{ gauss},\qquad T_f=0.5\,\mu\text{K},\qquad T_e=1.9\text{ mK},\qquad \Delta t=9\text{ 分} \tag{4-125}$$

の値を得る．(4-124) の最終温度 T は 10^{-2}K の程度としたが Δt の値は T には殆んどよらない．核スピンの温度は冷えているが電子温度が冷えないのは H_f が小さすぎて図 4-10 の斜線をつけた部分の面積が小さく核スピンが十分な量のエントロピーを吸収できなかったことが原因である．

電子温度を最低にする H_f は (4-121) より求まる．その結果は

$$H_f=190\text{ gauss},\qquad T_f=31\,\mu\text{K},\qquad T_e=62\,\mu\text{K},\qquad \Delta t=10\text{ 時間} \tag{4-126}$$

となる．核スピン温度は（4-125）にくらべて，ずっと高いが電子温度も μK 領域に近いし，持続時間も長い．

以上の例からも明らかなように核断熱消磁によって低温を得るには十分な予冷と強い磁場を用意して H_i/T_i をできるだけ大きくすることと，熱のもれ $\dot{Q}_L$ をできるだけ小さくすることが大切である．最近の核断熱消磁の進歩は目覚ましく銅の核スピンを $50\,\mathrm{nK}=5\times10^{-8}\,\mathrm{K}$ まで冷却して，その温度で核スピンエントロピーとして $R\log 4$ の 45％ がまだ残っていることを観測したという報告がある[62]．また電子温度[63),64)]にして $50\,\mu$K までに達したという報告もあり，今後の発展が俟たれる．

4-7 おわりに

今日統計物理学と呼ばれる学問の分野は広い範囲に及んでいる．この本で議論してきたものが，その中のどのような位置を占めるのか最後に眺めてみよう．同じ位置づけをするのにも見方によって整理のしかたが異なる．ここでは三つの観点から見ることにする．はじめの一つは体系の時間変化による分類である．

第1章で述べたように孤立系を放置しておくとやがてある終局的状態に落ちつくことが期待される．そこでは温度とか圧力とかのマクロな変数はもう変化しない．その状態を孤立系の平衡状態という．体系が孤立系でないときは外界も含めて考えれば孤立系とみなせる．この状態の熱力学的性質を解明するのが平衡状態の統計力学である．この本で考えた問題は少数の例外を除いて，みなこの平衡状態の統計力学の問題であった．これに対して体系が平衡状態に落ちつくまでにどのような時間変化をするかというのも興味深い問題である．体系の初期状態としていろいろなものがあるから時間変化のしかたも多様になるし，外界から力学的熱的な力を及ぼせば更に現象は豊富になる．この分野を非平衡状態の統計力学といい，統計物理学のうちでも現在最も活発に研究されている分野の一つである．物理現象として見れば平衡状態での静的な現象よりも非平衡状態での動的な現象の方がより広範囲で一般的である．しかしその現象をどのように理解するかという問題になると陰に陽に平衡状態の統計力学の考

え方や結果を用いているのが現状である．ミクロな力学法則とマクロな統計法則を結びつけるエルゴード問題の成功も平衡状態の場合に限られている．したがって非平衡の場合の話は，どうしても確立した平衡状態の統計力学を頼りにせざるをえない．その意味でこの本では統計物理学全体の基礎を議論したといってもよいだろう．

分類の第二の観点は体系の物理的状態による区別である．あるいは物性物理としてどの分野をとり上げたかという点である．この本では一貫して低温物理の話題をとり上げた．低温の開拓の話自体も面白いし，低温現象が余分な複雑さを整理したすっきりした形で現われることが多いからでもある．しかしこのために他の重要な話題に触れなかったことも事実である．この本でとり上げた例題は数多くの面白い物理現象のうちのごく一部であることを特に留意されたい．

最後の観点はとりあげた体系の構造である．一般に物理的体系は電子，原子，イオン，原子核のような単位の集まりから出来ていて，その間に相互作用がある．相互作用の効果はいろいろな所に出てくる．気体のビリアル係数からはじまって ^{3}He の有効質量，^{4}He の励起などがその例であることを述べた．このような効果の外に相互作用によって相転移がひき起されるということもある．断熱消磁や核断熱消磁で低温でスピン系のエントロピーが急減するのを予測しているが，これは磁気能率の間の相互作用によってスピンが相転移を起こし整然と整列するためである．第4章の例題では相互作用を考慮しなかったので相転移がどのようにして起こり，低温相の構造がどうなっているかについて何の議論もできなかった．磁性体以外の例でも Fermi 粒子系の超伝導，超流動，Bose 粒子系の超流動など相転移の例は多い．相互作用の効果を理論的に考慮するにはどうしたらよいかということは昔からの面倒な問題である．体系に応じ状態に応じていろいろな方法が用いられる．それを論じるのはこの本の範囲をこえるので他の適当な本を参照されたい．

はじめに述べたように，提唱されたときはいかにも怪しげであった熱力学の三法則が 5×10^{-8} K の低温までも成り立っているという事実と，それを当然のことのように受け止めさせる統計法則の説得力に，物理学の魅力の一端を感じられたら，この本としては成功である．

付　　録

A　完全微分と積分因子，偏微分

熱力学的状態 A, B が二つの変数 x, y によって指定されるとしよう．微分可能な二つの関数 $\varphi(x, y)$，$\psi(x, y)$ が与えられたとき微分式

$$\varphi(x, y)dx+\psi(x, y)dy \tag{A-1}$$

が，ある関数 $F(x, y)$ の全微分であるとする．つまり

$$dF=\varphi dx+\psi dy$$

したがって

$$\partial F/\partial x=\varphi, \qquad \partial F/\partial y=\psi \tag{A-2}$$

であるときに，微分式 (A-1) は完全微分であるという．

(A-2) の $\partial F/\partial x$, $\partial F/\partial y$ は偏微分と呼ばれるものである． 偏微分とは二つ以上の変数の関数で，ただ一つの変数だけを変動させてその変数について微分することをいう．

上の例では

$$\partial F/\partial x=\lim_{\Delta x\to 0}(F(x+\Delta x, y)-F(x, y))/\Delta x \tag{A-3}$$

$$\partial F/\partial y=\lim_{\Delta y\to 0}(F(x, y+\Delta y)-F(x, y))/\Delta y \tag{A-4}$$

である． 特に変動させない変数をはっきりさせたいときは (A-3)，(A-4) を

$$\left.\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y, \qquad \left.\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \tag{A-5}$$

のように書くこともある．Fが三変数以上の多変数の関数であるときは，一定に保たれる変数の数が多くなるが，それに応じて右下の添字の数も増加する．

高階微分も

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)=\frac{\partial^2 F}{\partial x^2},\qquad \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)=\frac{\partial^2 F}{\partial x\partial y}=\frac{\partial^2 F}{\partial y\partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)=\frac{\partial^2 F}{\partial y^2}$$

のように書く．

(A-1) が完全微分でない場合でも，適当な関数 $f(x, y)$ をかければ

$$f(x, y)(\varphi(x, y)dx+\psi(x, y)dy) \tag{A-6}$$

が完全微分になることがある．そのとき $f(x, y)$ を積分因子という．たとえば $2ydx+3xdy$ は完全微分ではないが，xy^2 という積分因子をもっている．

(1-9) の例では無限小可逆過程で系が吸収した熱量 Qが (A-1) にあたり，$1/T$ が $f(x, y)$ にあたる．

B　状態方程式 (2-66) の導出

二体の相関関数 $g(\boldsymbol{r})$ は相互作用 $U(\boldsymbol{r})$ の汎関数である．汎関数というのは連続無限個の変数の関数とでもいえるもので，$U(\boldsymbol{r})$ の関数形が決まると決まるものである．Uはエネルギーの次元をもっているので次元のない量としては U/kT の汎関数と考えるべきである．つまり gはいつも U/kT の組合せの量にだけ依存している．形式的に gを U/kT の冪に展開したと考えて

$$g(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{V^{N-2}}\int d\boldsymbol{r}_3\cdots d\boldsymbol{r}_N\left\{C_0+\sum C_1\frac{U}{kT}+\sum C_2\left(\frac{U}{kT}\right)^2+\cdots\right\} \tag{B-1}$$

とおく．C_0, C_1, … は常数である．中括弧 {…} の中の U, U^2, … の変数は $\boldsymbol{r}_1$, …, $\boldsymbol{r}_N$ から任意にとり，そのとり方について和をとったものである．その和を形式的に$\sum$で表わした．(B-1) を (2-64) に代入すれば

$$F_{\text{int}}=\frac{\rho^2 T}{2V^{N-2}}\int d\boldsymbol{r}_1\cdots d\boldsymbol{r}_N U(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)\left\{\frac{C_0}{T}+\sum C_1\frac{U}{2kT^2}+\sum C_2\frac{U^2}{3k^2T^3}+\cdots\right\}$$

$$=\frac{N^2}{2V^N}\int d\boldsymbol{r}_1\cdots d\boldsymbol{r}_N\left\{\sum C_0'U+\sum C_1'\frac{U^2}{2kT}+\sum C_2'\frac{U^3}{3k^2T^2}+\cdots\right\} \tag{B-2}$$

となる．C_i' は C_i から決まる常数で（B-2）の被積分関数は $\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N$ について対称にとる．

ここで系は一辺の長さ $V^{1/3}$ の立方体中にあるとして

$$\boldsymbol{r}_i = V^{1/3}\boldsymbol{r}_i' \tag{B-3}$$

と変数変換をすると，$\boldsymbol{r}_i' = (x_i', y_i', z_i')$ は

$$-\frac{1}{2} \leq x_i' \leq \frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2} \leq y_i' \leq \frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2} \leq z_i' < \frac{1}{2} \tag{B-4}$$

の値しかとらないから（B-2）は

$$F_{\text{int}} = \frac{N^2}{2}\int_{-1/2}^{1/2} d\boldsymbol{r}_1' \cdots d\boldsymbol{r}_N' \left\{ \sum C_0' U(V^{1/3}(\boldsymbol{r}_i' - \boldsymbol{r}_j')) + \sum C_1' \frac{U^2}{2kT} + \sum C_2' \frac{U^3}{3k^2T^2} + \cdots \right\} \tag{B-5}$$

となり，V には U の中の変数を通してしかよらない．これから

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_{\text{int}}}{\partial V} &= \frac{N^2}{2}\int_{-1/2}^{1/2} d\boldsymbol{r}_1' \cdots d\boldsymbol{r}_N' \frac{(\boldsymbol{r}_1' - \boldsymbol{r}_2')}{3V^{2/3}} \nabla U(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) \\
&\qquad \times \left\{ C_0 + \sum C_1 \frac{U}{kT} + \sum C_2 \frac{U^2}{k^2T^2} + \cdots \right\} \\
&= \frac{N^2}{6V^{N+1}} \int d\boldsymbol{r}_1 \cdots d\boldsymbol{r}_N (\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) \nabla U(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) \\
&\qquad \times \left\{ C_0 + \sum C_1 \frac{U}{kT} + \sum C_2 \frac{U^2}{k^2T^2} + \cdots \right\} \\
&= \frac{\rho^2}{6V} \int d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 (\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) \nabla U(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) \cdot g(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) \\
&= \frac{\rho^2}{6} \int d\boldsymbol{r}\, r \frac{dU}{dr} g(r)
\end{aligned} \tag{B-6}$$

を得る．（B-5）から（B-6）への変形は（B-2）の変形のちょうど逆になっている．

C　熱力学でよく使われる式の変形（2-89）

（2-89）では体積 V，温度 T，圧力 P を考えているが，それを一般化して x, y, z という三つの量があったとする．そのうちのどれか二つの値を定めると，残った一つの量の値も定まってしまうという関係にあるとする．式で書けば

$$z=z(x, y), \quad x=x(y, z), \quad y=y(z, x) \tag{C-1}$$

となる．三つの量の微小変化 dx, dy, dz の間には

$$dz=\partial z/\partial x)_y dx+\partial z/\partial y)_x dy \tag{C-2}$$

$$dx=\partial x/\partial y)_z dy+\partial x/\partial z)_y dz \tag{C-3}$$

$$dy=\partial y/\partial z)_x dz+dy/\partial x)_z dx \tag{C-4}$$

の関係がある．(C-3) を (C-2) に代入して

$$dz=\partial z/\partial x)_y \partial x/\partial z)_y dz+(\partial z/\partial y)_x+\partial z/\partial x)_y \partial x/\partial y)_z)dy \tag{C-5}$$

を得る．ここで右辺第一項の係数は

$$\partial z/\partial x)_y \partial x/\partial z)_y=1 \tag{C-6}$$

と1になる．ここでは変数 y はいつも一定に保たれているので z と x の間の偏微分は実際上常微分と同じである．dy は任意の値をとるので (C-5) が成り立つために

$$\left.\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x+\left.\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left.\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=0 \tag{C-7}$$

でなければならない．この式は

$$\left.\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=-\left.\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\Big/\left.\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tag{C-8}$$

とも書ける．これが (2.89) の最初の変形に用いられた関係である．もっと覚え易い形にしようと思ったら (C-6) を使って

$$\left.\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left.\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left.\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-1 \tag{C-9}$$

とすればよい．

D　Hamilton の運動方程式

Lagrange の運動方程式は次のように定式化される[65]．全系の運動エネルギー T と位置エネルギー U を

$$T=\sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{2}m\dot{q}_i^2 \qquad U=U(q_1, \cdots, q_{3N}) \tag{D-1}$$

として，それから Lagrangian L を

$$L=L(\dot{q}, q)=T-U \tag{D-2}$$

で定義すると，運動方程式は

$$\frac{\partial L}{\partial q_i}-\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right)=0 \tag{D-3}$$

で与えられる．

Hamilton の方法では運動量という変数を導入する．その定義は

$$p_i=\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}, \qquad i=1,\ \cdots,\ 3N \tag{D-4}$$

である．(D-4) から $\dot{q}_i$ を $(p_j,\ q_j)$ の関数として求めて Hamiltonian H を

$$H=H(p,\ q)=\sum_i p_i\dot{q}_i-L \tag{D-5}$$

で定義する．H を q を一定にして p_i について偏微分すると

$$\left.\frac{\partial H}{\partial p_i}\right)_q=\dot{q}_i+\sum_j p_j\left.\frac{\partial \dot{q}_j}{\partial p_i}\right)_q-\sum_j\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}\left.\frac{\partial \dot{q}_j}{\partial p_i}\right)_q=\dot{q}_i \tag{D-6}$$

を得る．ここで (D-4) を用いた．一方 (D-4) を時間で微分すると (D-3) を使って

$$\frac{dp_i}{dt}=\left.\frac{\partial L}{\partial q_i}\right)_{\dot{q}}=\frac{\partial}{\partial q_i}\left.\left(\sum_j p_j\dot{q}_j-H\right)\right)_{\dot{q}}$$

$$=\sum_j\left.\frac{\partial p_j}{\partial q_i}\right)_{\dot{q}}\dot{q}_j-\left.\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)_p-\sum_j\frac{\partial H}{\partial p_j}\left.\frac{\partial p_j}{\partial q_i}\right)_{\dot{q}}=-\left.\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)_p \tag{D-7}$$

となる．ここで (D-6) を用いた．(D-6) と (D-7) が Hamilton の運動方程式 (3-1) である．(D-1) のときに Hamiltonian (D-5) を求めると

$$H=\sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{2m}p_i^2+U(q_1,\ \cdots,\ q_{3N}) \tag{D-8}$$

となり，これは全エネルギーにひとしい．

E　行列式と積分変数の変換

$$A_n\equiv\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ & \cdots\cdots & & \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \tag{E-1}$$

で表わされる量を n 行 n 列の行列式という．$(a_{i1},\ a_{i2},\ \cdots,\ a_{in})$ を第 i 行，

$$\begin{pmatrix} a_{1i} \\ a_{2i} \\ \vdots \\ a_{ni} \end{pmatrix}$$

を第 i 列という．2 行 2 列の行列式 A_2 の定義は

$$A_2 \equiv \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \equiv a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} \tag{E-2}$$

である．A_n は A_{n-1} を用いて

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ & \cdots\cdots & & \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \equiv a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ & \cdots\cdots & \\ a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ & \cdots\cdots\cdots & & \\ a_{n1} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

$$+a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} & a_{24} & \cdots & a_{2n} \\ & & \cdots\cdots\cdots\cdots & & \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n4} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} - \cdots - (-1)^n a_{1n} \begin{vmatrix} a_{21} & \cdots & a_{2n-1} \\ & \cdots\cdots & \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn-1} \end{vmatrix} \tag{E-3}$$

で定義される．行列式は任意の二つの行を入れ換えたり二つの列を入れ換えたりすると符号が変がる．また（E-1）ですべての a_{ij} を $a_{ij} \rightleftarrows a_{ji}$ とおき換えたものは（E-1）と同じ値をもつ．また二つの行列式の積は

$$\begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ & \cdots\cdots & \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} b_{11} & \cdots & b_{1n} \\ & \cdots\cdots & \\ b_{n1} & \cdots & b_{nn} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^{n} a_{1i}b_{i1} & \cdots & \sum_{i=1}^{n} a_{1i}b_{in} \\ & \cdots\cdots & \\ \sum_{i=1}^{n} a_{ni}b_{i1} & \cdots & \sum_{i=1}^{n} a_{ni}b_{in} \end{vmatrix} \tag{E-4}$$

である．これらの性質は（E-3）を用いて証明できる．

次に予備定理を証明する†．

n 次元空間に n 個の独立なベクトル $\boldsymbol{r}_i$ がある．互いに直交する単位ベクトル $\boldsymbol{e}_i$ によって

$$\boldsymbol{r}_i = \sum_{j=1}^{n} x_{ij}\boldsymbol{e}_j, \qquad (i=1, \cdots, n) \tag{E-5}$$

と表わされたとする．原点と $\boldsymbol{r}_i\ (i=1, \cdots, n)$ から作る n 次元平行多面体の体積 V_n は

$$V_n = \begin{vmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2n} \\ & \cdots\cdots & & \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nn} \end{vmatrix} \tag{E-6}$$

---

† n 次元空間でのベクトル $\boldsymbol{r}$ は n 成分より成る．$\boldsymbol{r}_i = (x_1{}^i, x_2{}^i, \cdots, x_n{}^i)$．二つのベクトルのスカラー積 $\boldsymbol{r}_i\boldsymbol{r}_j = \sum_{k=1}^{n} x_k{}^i x_k{}^j$ が零のとき，$\boldsymbol{r}_i$ と $\boldsymbol{r}_j$ は直交するという．$\boldsymbol{e}_i \cdot \boldsymbol{e}_i = 1$ の $\boldsymbol{e}_i$ を単位ベクトルという．

である．

証明は数学的帰納法によって行なう．$n=1$ のとき V_1 はベクトルの長さであるから（E-6）は成り立っている．$n=m$ のとき（E-6）が成り立っていると仮定すると $n=m+1$ でも成り立っていることを示すことができる．$\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_m$ の m 個のベクトルの張る m 次元空間を考え，その中の互いに直交する単位ベクトルを $\boldsymbol{e}_1, \cdots, \boldsymbol{e}_m$ とする．$m+1$ 次元空間内で $\boldsymbol{e}_1, \cdots, \boldsymbol{e}_m$ のすべてに直交する単位ベクトルを $\boldsymbol{e}_{m+1}$ とする．$\boldsymbol{r}_{m+1}$ は

$$\boldsymbol{r}_{m+1}=\sum_{j=1}^{m+1} x_{m+1\,j}\boldsymbol{e}_j \tag{E-7}$$

と展開されたとすると V_{m+1} は V_m と $x_{m+1\ m+1}$ の積にひとしい．

$$V_{m+1}=x_{m+1\ m+1}V_m=x_{m+1\ m+1}\begin{vmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1m} \\ & \cdots\cdots & \\ x_{m1} & \cdots & x_{mm} \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} x_{11}\cdots x_{1m} & 0 \\ x_{21}\cdots x_{2m} & 0 \\ \cdots\cdots & \\ x_{m1}\cdots x_{mm} & 0 \\ x_{m+1\,1}\cdots x_{m+1\,m} & x_{m+1\,m+1} \end{vmatrix} \tag{E-8}$$

となって V_{m+1} も（E-6）の形をもつ．

積分変数を $(x_1, \cdots, x_n)$ から $(y_1, \cdots, y_n)$ へ

$$x_i=x_i(y_1, \cdots, y_n) \qquad i=1, \cdots, n \tag{E-9}$$

の関係によって変換したとする．y_i が $y_i+\Delta y_i$ へ微小量 Δy_i だけ変化したときの x_i の微小な変化は

$$\Delta x_i=\sum_{j=1}^{n}\frac{\partial x_i}{\partial y_j}\Delta y_j \qquad i=1, \cdots, n \tag{E-10}$$

である．ある j の y_j が δ だけ変化し，他は変わらないときのベクトル $(x_1, \cdots, x_n)$ の変化は

$$\Delta\boldsymbol{r}_j=\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_j}\ \frac{\partial x_2}{\partial y_j}\ \cdots\ \frac{\partial x_n}{\partial y_j}\right)\delta \qquad j=1, \cdots, n \tag{E-11}$$

である．この n 個のベクトルが作る平行多面体の体積は（E-6）から

$$dx_1dx_2\cdots dx_n=\begin{vmatrix} \dfrac{\partial x_1}{\partial y_1} & \cdots & \dfrac{\partial x_n}{\partial y_1} \\ & \cdots\cdots\cdots & \\ \dfrac{\partial x_1}{\partial y_n} & \cdots & \dfrac{\partial x_n}{\partial y_n} \end{vmatrix}\delta^n=\frac{D(x_1, \cdots, x_n)}{D(y_1, \cdots, y_n)}dy_1\cdots dy_n \tag{E-12}$$

となる．ここで $\delta^n = dy_1 \cdots dy_n$ とおいた．

F　Schwarz の不等式

二つの実関数 $f(x)$, $g(x)$ に対して

$$\left(\int f(x)g(x)dx\right)^2 \leq \int f(x)^2 dx \int g(x)^2 dx \tag{F-1}$$

という関係が成り立つ．これを Schwarz の不等式という．任意の実数の λ に対し

$$\int (\lambda f + g)^2 dx \geq 0 \tag{F-2}$$

が成り立つから

$$\int (\lambda f + g)^2 dx = 0$$

の解は実根をもたず，判別式は正にならない．それが (F-1) である．(3-26) の場合には

$$\int [\lambda |f(\mathrm{P}) - \bar{f}| + 1]^2 \frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\, E|} \geq 0 \tag{F-3}$$

を考えればよい．

G　デルタ関数の表式

デルタ関数の表式として便利なものに

$$\delta(x) = \lim_{k\to\infty} \frac{\sin kx}{\pi x} \tag{G-1}$$

というのがある．$\sin kx/\pi x$ は $x=0$ で k/π という値をもち，x が大きくなるにつれ振動しながら小さくなる．振動の周期は $2\pi/k$ である．また $x=-\infty$ から $x=\infty$ まで積分すると k の値に関係なく 1 になる†．したがって $k\to\infty$ の極限では (3-15) の性質をみなもっている．一方

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt} dt = \frac{1}{2\pi}\lim_{k\to\infty}\int_{-k}^{k} e^{iEt} dt = \lim_{k\to\infty}\frac{\sin kE}{\pi E} = \delta(E) \tag{G-2}$$

が，(G-1) を用いて導かれる．

---

† $\int_{-\infty}^{\infty}(\sin x/x)dx = \pi$ については数学の本を見よ．

H　曲線 $z=\log \Phi(\beta)$ の性質

微分幾何学の教えるところによれば曲線 $z=f(\beta)$ の曲率半径 ρ は

$$\frac{1}{\rho}=\frac{d^2z/d\beta^2}{(1+(dz/d\beta)^2)^{3/2}} \tag{H-1}$$

で与えられ，図 H-1 に示すように $d^2z/d\beta^2>0$ であれば曲線は下に凸，$d^2z/d\beta^2<0$ であれば上に凸である．

$z=\log \Phi(\beta)$ の二階微分を計算すると

$$\frac{d^2z}{d\beta^2}=\left(\Phi\frac{d^2\Phi}{d\beta^2}-\left(\frac{d\Phi}{d\beta}\right)^2\right)\Big/\Phi^2 \tag{H-2}$$

となる．分母は常に正である．分子は (3-34) を代入して

$$\Phi\frac{d^2\Phi}{d\beta^2}-\left(\frac{d\Phi}{d\beta}\right)^2=\int e^{-\beta E}dV\int E^2e^{-\beta E}dV-\left(\int Ee^{-\beta E}\,dV\right)^2 \tag{H-3}$$

となる．恒等式

$$\int(\lambda E+1)^2e^{-\beta E}dV>0 \tag{H-4}$$

から，付録Fと同じように Schwarz の不等式を作れば (H-3) は常に正であることが示せる．したがって

$$d^2\log\Phi(\beta)/d\beta^2>0 \tag{H-5}$$

であって，$z=\log \Phi(\beta)$ という曲線は常に下に凸である．

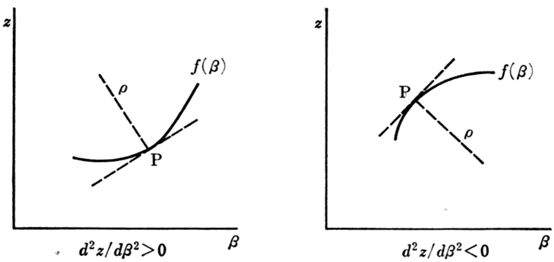


図 H-1　曲線の凹凸と二次微分の符号との関係

実線を関数 $z=f(\beta)$ の曲線とする．P 点における二次微分 $d^2z/d\beta^2=f''(\beta)$ が正であれば左図のように曲線は下に凸であり，負であれば右図のように上に凸になる．ρ は P 点での曲率半径．二つの点線は接線と法線．

I　Fermi 分布の熱力学関数

(4-15) を (4-31) を用いて

$$\Omega=-\frac{kTV}{\pi^2}\int_0^\infty k^2dk\log(1+\exp(\beta(\mu-\varepsilon_k)))$$

$$=-2kTV\int_0^\infty N(\varepsilon)d\varepsilon\log(1+\exp(\beta(\mu-\varepsilon)))$$

$$=-\frac{4V}{3}\int_0^\infty \varepsilon N(\varepsilon)d\varepsilon/(\exp(\beta(\varepsilon-\mu))+1) \tag{I-1}$$

と書き直す．$N(\varepsilon)\sim\varepsilon^{1/2}$ であるから $\int N(\varepsilon)d\varepsilon=(2/3)\varepsilon N(\varepsilon)$ の関係を使って部分積分をしている．(4-17) も

$$N=2V\int_0^\infty N(\varepsilon)d\varepsilon/(\exp(\beta(\varepsilon-\mu))+1) \tag{I-2}$$

であるから，結局同じような形の積分を求めればよいことになる．$\beta\mu\gg1$ のときには後に示すように公式

$$\int_0^\infty\frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}=\int_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon+\frac{1}{6}\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^2\frac{dg(\mu)}{d\varepsilon}+\frac{7}{360}\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^4\frac{d^3g(\mu)}{d\varepsilon^3}+\cdots \tag{I-3}$$

が有効である．

(I-2) に適用すれば

$$\begin{aligned}\int_0^\mu N(\varepsilon)d\varepsilon&=\frac{2}{3}N(\mu_0)\mu^{3/2}/\mu_0^{1/2}\\ \frac{dN(\mu)}{d\varepsilon}&=\frac{1}{2}N(\mu_0)/\sqrt{\mu_0\mu}\end{aligned} \tag{I-4}$$

であるから

$$N/V=\frac{4}{3}N(\mu_0)(\mu^{3/2}/\mu_0^{1/2})(1+\pi^2/8(\beta\mu)^2+\cdots) \tag{I-5}$$

で，(4-27) を与える．

(I-3) を (I-1) に応用すると

$$\begin{aligned}\int_0^\mu \varepsilon N(\varepsilon)d\varepsilon&=\frac{2}{5}N(\mu_0)\mu^{5/2}/\mu_0^{1/2}\\ \left.\frac{d\varepsilon N(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon=\mu}&=\frac{3}{2}N(\mu_0)\sqrt{\mu/\mu_0}\end{aligned} \tag{I-6}$$

により

$$\Omega/V=-(8/15)N(\mu_0)(\mu^{5/2}/\mu_0{}^{1/2})(1+5\pi^2/8(\beta\mu)^2+\cdots) \tag{I-7}$$

で，(4-22) を用いると (4-28) になる．

(I-3) は次のようにして導く．

$$f(\varepsilon)\equiv(\exp(\beta(\varepsilon-\mu))+1)^{-1} \tag{I-8}$$

とおくと

$$\begin{aligned} df(\varepsilon)/d\varepsilon&=-\beta\exp(\beta(\varepsilon-\mu))/(\exp(\beta(\varepsilon-\mu))+1)^2\\ &=-\beta f(\varepsilon)(1-f(\varepsilon)) \end{aligned} \tag{I-9}$$

は図 I-1 に示すように $\varepsilon\sim\mu$ の付近 幅 $\varDelta\varepsilon\sim1/\beta$ のところでのみ非常に鋭い山をもつ．そこで関数

$$G(\varepsilon)\equiv\int_0^\varepsilon g(\varepsilon)d\varepsilon \tag{I-10}$$

を定義して（I -3）を部分積分すると

$$\int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon)f(\varepsilon)=G(\varepsilon)f(\varepsilon)\Big|_0^\infty-\int_0^\infty G(\varepsilon)\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}d\varepsilon \tag{I-11}$$

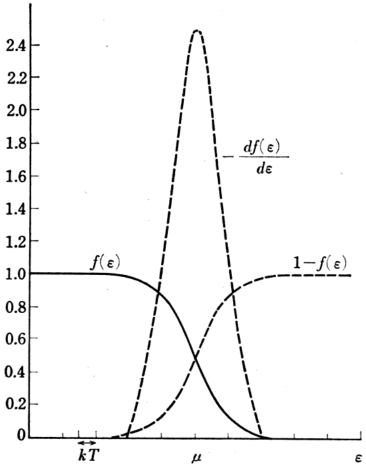


図 I-1　分布関数 $f(\varepsilon)$ とその微分

$\beta\mu=10$ の例．$-df(\varepsilon)/d\varepsilon$ では $kT=0.1$ ととっている．本来これはエネルギーの逆数の次元をもっていることに注意せよ．低温になればなるほど $-df(\varepsilon)/d\varepsilon$ は $\varepsilon=\mu$ の所でのデルタ関数に近づく．

となり右辺の第一項は零である．第二項は $df(\varepsilon)/d\varepsilon$ を含んでいるので積分に対する寄与は $\varepsilon\sim\mu$ の所から来る． その辺でゆっくり変わっている関数 $G(\varepsilon)$ を $\varepsilon=\mu$ の所で展開して

$$G(\varepsilon)=G(\mu)+g(\mu)(\varepsilon-\mu)+\frac{1}{2!}\frac{dg(\mu)}{d\varepsilon}(\varepsilon-\mu)^2$$
$$+\frac{1}{3!}\frac{d^2g(\mu)}{d\varepsilon^2}(\varepsilon-\mu)^3+\frac{1}{4!}\frac{d^3g(\mu)}{d\varepsilon^3}(\varepsilon-\mu)^4+\cdots \qquad \text{(I-12)}$$

として (I-11) に代入すると $\varepsilon-\mu$ の奇数次の項は積分される関数が $\varepsilon-\mu$ について奇関数となるので消える．偶数次の項については

$$\beta(\varepsilon-\mu)=x \qquad \text{(I-13)}$$

とおいて

$$\int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon)f(\varepsilon)=G(\mu)+\frac{2}{2!\beta^2}\frac{dg(\mu)}{d\varepsilon}\int_0^\infty\frac{x^2e^{-x}}{(1+e^{-x})^2}dx$$
$$+\frac{2}{4!\beta^4}\frac{d^3g(\mu)}{d\varepsilon^3}\int_0^\infty\frac{x^4e^{-x}}{(1+e^{-x})^2}dx+\cdots \qquad \text{(I-14)}$$

となる．結局次の積分を計算すればよい．

$$\int_0^\infty\frac{x^{2n}e^{-x}}{(1+e^{-x})^2}dx=\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^{m+1}m\int_0^\infty x^{2n}e^{-mx}dx$$
$$=(2n)!\sum_{m=1}^{\infty}\frac{(-1)^{m+1}}{m^{2n}}$$
$$=(2n)!(1-2^{1-2n})\zeta(2n) \qquad \text{(I-15)}$$

ここで ζ は Riemann のツェータ関数で

$$\zeta(s)\equiv\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^s} \qquad \text{(I-16)}$$

で定義され

$$\zeta(2)=\pi^2/6, \qquad \zeta(4)=\pi^4/90 \qquad \text{(I-17)}$$

である．(I-15) ではガンマ関数

$$\Gamma(s)=\int_0^\infty e^{-t}t^{s-1}dt \qquad (s\text{ の実数部}>0) \qquad \text{(I-18)}$$

の性質

$$\Gamma(n+1)=n! \qquad (n=\text{整数}) \qquad \text{(I-19)}$$

を使っている．これを (I-14) に代入すると (I-3) を得る．

J　Bose 分布の熱力学関数

Bose 分布でよく現われる積分は

$$F_s(x)=\frac{1}{\Gamma(s)}\int_0^\infty \frac{z^{s-1}}{e^{z+x}-1}dz \tag{J-1}$$

である．これは数学で Appell の関数 $\phi(z, \sigma)$ と呼ばれるもので

$$F_s(x)=\phi(s,\ e^{-x}) \qquad (x \text{ の実数部}>0,\ s \text{ の実数部}>0) \tag{J-2}$$

と表わせる．Appell の関数の性質によると

$$\lim_{x\to 0+} x^{1-s}F_s(x)=\Gamma(1-s) \qquad (s \text{ の実数部}<1) \tag{J-3}$$

の関係がある．左辺に (J-1) を代入して $z=xu$ と変換すれば

$$\begin{aligned}\lim_{x\to 0+} x^{1-s}F_s(x)&=\frac{1}{\Gamma(s)}\lim_{x\to 0+}\int_0^\infty \frac{u^{s-1}}{e^{x(u+1)}-1}xdu\\ &=\frac{1}{\Gamma(s)}\int_0^\infty \frac{u^{s-1}}{u+1}du=\frac{1}{\Gamma(s)}B(s,\ 1-s)\\ &=\Gamma(1-s)\end{aligned} \tag{J-4}$$

ここでベータ関数 $B(p, q)$ の定義と，B と Γ の関係を用いた．(J-3) から $x>0$ が小さいときは

$$F_s(x)=\Gamma(1-s)x^{s-1}+O(1), \qquad (s \text{ の実数部}<1) \tag{J-5}$$

となる．s の実数部が 1 より大きいときは (J-1) から

$$F_s(0)=\frac{1}{\Gamma(s)}\sum_{n=0}^\infty\int_0^\infty z^{s-1}e^{-(n+1)z}dz=\sum_{n=0}(n+1)^{-s}\equiv\zeta(s) \tag{J-6}$$

であるし

$$\frac{\partial F_s(x)}{\partial x}=-F_{s-1}(x) \tag{J-7}$$

の関係があることが容易にわかるので，(J-5) を (J-7) の右辺に代入して順次積分をすることができる．

$$\begin{aligned}F_{s+1}(x)&=\zeta(s+1)-\frac{\Gamma(1-s)}{s}x^s+O(x)\\ F_{s+2}(x)&=\zeta(s+2)-\zeta(s+1)x+\frac{\Gamma(1-s)}{s(1+s)}x^{s+1}+O(x^2)\end{aligned} \tag{J-8}$$

ただし s の実数部<1

Bose 分布に出てくるのは $s=1/2$ の場合であって，そのときの常数値は

$$\Gamma(1/2)=\sqrt{\pi},\quad \zeta(3/2)=2.612,\quad \zeta(5/2)=1.341 \tag{J-9}$$

である.

(4-46) は

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}\,dx}{e^x-1}=\Gamma(3/2)F_{3/2}(0)=(1/2)\Gamma(1/2)\zeta(3/2)$$
$$=2.31 \tag{J-10}$$

と計算される. 次に $T\leqq T_0$ での熱力学関数を求める.

(1) $T<T_0$

$$\mu=0 \tag{J-11}$$

(4-41) に対し (I-1) と同じ計算をして

$$\Omega=-\frac{2V}{3}\int_0^\infty \varepsilon N(\varepsilon)\,d\varepsilon/(\exp(\beta\varepsilon)-1) \tag{J-12}$$

$\boldsymbol{k}=0$ 状態からの寄与は μ が $1/N$ だけ零からずれているとして評価すると規模量にならないから無視した. (J-12) は $\beta\varepsilon=x$ とおいて

$$\Omega=-\frac{2VN(\beta^{-1})}{3\beta^2}\int_0^\infty x^{3/2}dx/(\exp(x)-1)$$
$$=-\frac{2VN(\beta_0{}^{-1})\beta_0{}^{1/2}}{3\beta^{5/2}}\Gamma(5/2)F_{5/2}(0)$$
$$=-1.19\frac{VN(\beta_0{}^{-1})\beta_0{}^{1/2}}{\beta^{5/2}} \tag{J-13}$$

これと (4-47) から V を消去した式が (4-50) である. (J-13) で $\Omega=-PV$ とおくと, 圧力 P は温度のみの関数であることがわかる. エントロピー S は (J-13) から

$$S=-\left.\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}=-5\Omega/2T \tag{J-14}$$

同じく

$$c_V=(N_A/N)T\partial S/\partial T)_V=1.96R(T/T_0)^{3/2} \tag{J-15}$$
$$U=\Omega+TS+\mu N=-(3/2)\Omega \tag{J-16}$$

(2) $T\gtrsim T_0$, ただし $\Delta T=T-T_0\ll T_0$ のとき

μ は負であって (4-42) より

$$N=\sum_k(\exp(\beta(\varepsilon_k-\mu))-1)^{-1}=V\int_0^\infty N(\varepsilon)\,d\varepsilon/(\exp(\beta(\varepsilon-\mu))-1) \tag{J-17}$$

から定められる．$\beta\varepsilon=z$ と変換すると

$$N=\frac{VN(\beta^{-1})}{\beta}\int_0^\infty z^{1/2}dz/(\exp(z-\beta\mu)-1)$$
$$=\frac{VN(\beta^{-1})}{\beta}\Gamma(3/2)F_{3/2}(-\beta\mu)\simeq\frac{\sqrt{\pi}VN(\beta^{-1})}{2\beta}(\zeta(3/2)-2\sqrt{\pi(-\beta\mu)}) \qquad \text{(J-18)}$$

μ に対して解いて

$$\mu=-\frac{1}{4\pi\beta}\left[\frac{2\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}N(\beta_0{}^{-1})\beta_0{}^{1/2}}\frac{N}{V}-\zeta(3/2)\right]^2 \qquad \text{(J-19)}$$

これに（4-45）を代入すると $T\sim T_0$ で

$$\mu\simeq-\frac{9}{16\pi}\zeta^2(3/2)k\frac{(\Delta T)^2}{T_0} \qquad \text{(J-20)}$$

となり（4-54）を得る．

Ω は（J-12）のように

$$\Omega=-\frac{2V}{3}\int_0^\infty \varepsilon N(\varepsilon)d\varepsilon/(\exp(\beta(\varepsilon-\mu))-1) \qquad \text{(J-21)}$$

であるから（J-18）に対応して

$$\Omega=-\frac{2VN(\beta^{-1})}{3\beta^2}\Gamma(5/2)F_{5/2}(-\beta\mu)$$
$$\simeq-\frac{\sqrt{\pi}VN(\beta_0{}^{-1})\beta_0{}^{1/2}}{2\beta^{5/2}}(\zeta(5/2)+\zeta(3/2)\beta\mu) \qquad \text{(J-22)}$$

となる．（4-45）と（4-54）を代入すると（4-55）になる．

以上は体積 V を一定としたときの話であるが圧力 P を一定とするとどうなるであろうか．（J-22）で $\Omega=-PV$ とおいて

$$P=\frac{2N(\beta^{-1})}{3\beta^2}\Gamma(5/2)F_{5/2}(-\beta\mu)=\frac{2N(\beta_0{}^{-1})}{3\beta_0{}^2}\Gamma(5/2)F_{5/2}(0) \qquad \text{(J-23)}$$

したがって

$$\beta^{-5/2}F_{5/2}(-\beta\mu)=\beta_0{}^{-5/2}\zeta(5/2),$$
$$kT_0=\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/5}\left(\frac{P}{\zeta(5/2)}\right)^{2/5} \qquad \text{(J-24)}$$

より T_0 と μ が定まる．$\Delta T\ll T_0$ のときに解けば

$$\mu\simeq-\frac{5}{2}\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}k\Delta T \qquad (P：一定) \qquad \text{(J-25)}$$

となる．定圧比熱 c_P を求めるには（J-22）を T で微分して

$$S=-\left.\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}=kN\left(\frac{5}{2}\frac{F_{5/2}(-\beta\mu)}{F_{3/2}(-\beta\mu)}-\beta\mu\right) \tag{J-26}$$

これに（J-25）を代入してまた T について微分するが，分母の $F_{3/2}(-\beta\mu)$ の展開の第二項 $-2\sqrt{\pi}(-\beta\mu)^{1/2}$ の微分が $\Delta T\to 0$ で最も利く．この項を拾うと

$$c_P=\frac{N_A}{N}T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N}=\frac{\sqrt{\pi}}{\zeta(3/2)}\left(\frac{5\zeta(5/2)}{2\zeta(3/2)}\right)^{3/2}R\sqrt{\frac{T_0}{\Delta T}} \tag{J-27}$$

と ΔT の平方根の逆数で発散する．

K　磁性体内の磁場と外場の間の関係

磁性体が固有の磁気能率をもつイオンから出来ているとする．その中の一つのイオンが受ける磁場 H を局所磁場というが，それは次の三つの成分の和である．

1. 外からかけた外場 H_0
2. 反磁場 H'
3. 近くのイオンの磁気能率が作る場 H''

$$H=H_0+H'+H'' \tag{K-1}$$

磁場 H_0 がかかると，それまでばらばらの方向を向いていた磁気能率が図K-1のように秩序立った向き方をするようになる．この変化がP点に新しい磁場を作る．H' はこれを，磁気能率の分布が空間的に連続であるとして計算したものである．実際は磁気能率は格子点にあるイオンがもっていて，連続分布はしていない．これによる補正が H'' である．

反磁場は磁性体の形状により一般には大変複雑である．ただ形が楕円体であると，磁化の強さ $\boldsymbol{M}=\boldsymbol{I}/V$ は空間的に一様となり，反磁場も一様となることが知られている．はじめ楕円体内に一様に正の電荷密度が分布しているときの静電ポテンシャルを求める．次に同じ電荷密度が，ただし負のものが分布している楕円体をはじめのものからほんの少しずらして重ねると，結果として生ずる電場は図K-1を電気能率にした場合のものに他ならない．以上の計算によって，楕円体の主軸の方向を x, y, z 軸とすると

$$H_x' = -AM_x, \quad H_y' = -BM_y, \quad H_z' = -CM_z \tag{K-2}$$

であることが示せる．A, B, C は反磁場係数という定数でその和は

$$A+B+C=4\pi \tag{K-3}$$

という値になる．楕円体が球であれば $A=B=C=4\pi/3$ であり，円板であれば面に垂直な方向が 4π，細長い円柱なら軸に垂直な二方向が 2π である．

上述の反磁場の計算はイオンの磁気能率が空間的に連続に分布しているとして行なった．実際の磁性体では空間格子点上にイオンが存在して磁気能率をもっている．局所磁場を計算する点から遠い所にあるイオンの効果は連続分布として考えられるが，近所にあるイオンは正しく計算しなくてはならぬ．そこでイオン間距離にくらべれば十分大きく，磁性体の大きさにくらべれば十分小さい半径 a の球をその点Pの周りにくりぬく．球の外側からの効果は連続分布で

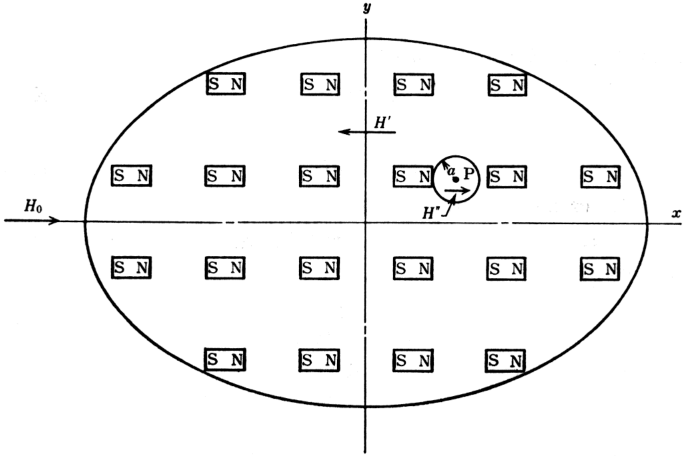


図 K-1　磁性体の磁化と局所磁場

楕円は磁性体，小さい四角は格子点にあるイオンの磁気能率．外場 H_0 をかけると磁気能率の向きが揃う．その結果 $x>0$ の面には N 極が $x<0$ の面にSは極が現われる．それが反磁場 H' を作る．H' は H_0 と逆向きである．P 点の周りに半径 a の球をくりぬく．球内部では磁気能率の格子配置を正しく考慮して計算する．くりぬいた球の表面には $x<0$ の方向に N 極，$x>0$ の方向に S 極が現われる．格子配置の磁気能率の寄与が格子の対称性によって零になるときは H'' は表面磁荷のみによって決まり H_0 と同じ方向を向く．H_0, H', H'' の和が局所磁場 H である．

計算し，その内部はイオンの格子点配置を考えて求める．

球をくりぬいて新しい表面を作ったために出来る磁場は図K-1からもわかるように本質的に反磁場と同じで，ただ磁極の ± が逆になるので符号が逆になる．つまり $4\pi \boldsymbol{M}/3$ である．

一方P点から $\boldsymbol{r}$ だけはなれた所にある磁気能率 $\boldsymbol{\mu}$ がP点に作る磁場の x 成分は

$$\frac{3x^2-r^2}{r^5}\mu_x+\frac{3xy}{r^5}\mu_y+\frac{3xz}{r^5}\mu_z \qquad \text{(K-4)}$$

である．このような磁気能率が立方対称をもった格子上に存在すると，半径 a の球内での（K-4）の和は対称性から零になる．

このようにして

$$\boldsymbol{H}''=4\pi \boldsymbol{M}/3 \qquad \text{(K-5)}$$

が導かれた．

磁化率は局所磁場を用いた（4-97）によって

$$\chi=M/H \qquad \text{(K-6)}$$

と定義される．また

$$\chi_1=\partial M/\partial H)_{TP} \qquad \text{(K-7)}$$

のことを微分磁化率ということもある．

（K-1），（K-2），（K-5）によって主軸方向に磁化されたとき，（1-72）と（K-7）の関係は

$$\kappa_{TP}=\frac{\chi_1}{1+(A-4\pi/3)\chi_1} \qquad \text{(K-8)}$$

となる．試料が球形であれば κ と χ の間に差はない．

L　方程式（4-117）[66]

スピン系の量子状態 ψ_n のエネルギー E_n は（4-100）で与えられる．分配関数の式（3-155）を（3-121）に代入すると内部エネルギーは

$$U=\sum_n p_n E_n, \qquad p_n=e^{-\beta_s E_n}/Z(\beta_s), \qquad \beta_s=1/(kT_s) \qquad \text{(L-1)}$$

と書ける．T_s はスピン系の温度である．p_n はスピン系が ψ_n という量子状態にある確率である．緩和を計算するために内部エネルギーの時間変化を考え

る．

$$\frac{dU}{dt}=\frac{dU}{d\beta_s}\frac{d\beta_s}{dt}=\sum_n E_n\frac{dp_n}{dt} \tag{L-2}$$

ここで次の簡単な仮定をする．スピン系が ψ_m にあるとき電子がスピン系を ψ_n へ遷移させる単位時間あたりの確率が定義できるとしてそれを W_{mn} とおく．すると

$$\frac{dp_n}{dt}=\sum_m(p_mW_{mn}-p_nW_{nm}) \tag{L-3}$$

と書ける．これを (L-2) に代入すると

$$\frac{dU}{dt}=\frac{1}{2}\sum_{mn}(p_mW_{mn}-p_nW_{nm})(E_n-E_m) \tag{L-4}$$

となる．

$dU/d\beta_s$ は (4-101) を (3-121) へ代入し，(4-115) の上に示した高温近似の条件が成り立つとして (4-95) を用いると

$$\frac{dU}{d\beta_s}=-N(g_N\mu_NH)^2I(I+1)/3 \tag{L-5}$$

を得る．

スピン系と電子系が熱平衡にある場合スピン系の任意の二状態間の遷移も平衡を保つ．つまり $\psi_n\to\psi_m$ への遷移の数と $\psi_m\to\psi_n$ への遷移の数はひとしい．したがって

$$p_n{}^eW_{nm}=p_m{}^eW_{mn} \tag{L-6}$$

が満足される．$p_n{}^e$ は (L-1) の p_n で β_s の代りに $\beta_e=1/(kT_e)$ とおいたものである．すると (L-6) から

$$W_{mn}=W_{nm}\exp(\beta_e(E_m-E_n)) \tag{L-7}$$

が導ける．(L-1) と (L-7) を (L-4) へ代入すると

$$\begin{aligned}\frac{dU}{dt}&=\frac{1}{2}\sum_{mn}p_mW_{mn}(1-\exp((E_m-E_n)(\beta_s-\beta_e)))\cdot(E_n-E_m)\\&\simeq\frac{1}{2}\sum_{mn}p_mW_{mn}(E_n-E_m)^2(\beta_s-\beta_e)\end{aligned} \tag{L-8}$$

を得る．ここで高温近似を用いた．同じ近似で

$$p_m=e^{-\beta_sE_m}/Z(\beta_s)\simeq(2I+1)^{-N} \tag{L-9}$$

となる．(L-5)，(L-8) を (L-2) の第一式に代入して

$$\frac{d\beta_s}{dt}=(\beta_e-\beta_s)\frac{3\sum_{mn}W_{mn}(E_n-E_m)^2}{2N(g_N\mu_N H)^2 I(I+1)(2I+1)^N} \qquad \text{(L-10)}$$

という式が求まる．定数 T_1 を

$$T_1^{-1}=\frac{3\sum_{mn}W_{mn}(E_n-E_m)^2}{2N(g_N\mu_N H)^2 I(I+1)(2I+1)^N} \qquad \text{(L-11)}$$

で定義すれば (L-10) は (4-117) にひとしい．

文　　献

1) マッハ（高田誠二訳）：熱学の諸原理，東海大学出版会（1978）.

2) S. W. Angrist : Scientific American, **218**, 114 (1968).

3) E. R. Cohen and J. W. M. DuMond : Rev. Mod. Phys., **37**, 537 (1965).

4) W. H. Parker, B. N. Taylor and D. N. Langenberg : Phys. Rev. Letters, **18**, 287 (1967).

5) R. M. Bozorth : Ferromagnetism (第三版), D. van Nostrand, New York (1955).

6) M. Planck : Ann. Physik, **30**, 563 (1887).

7) 朝永振一郎：物理学とは何だろうか上・下（岩波新書），岩波書店（1979）.

8) E. A. Guggenheim : Thermodynamics, North Holland, Amsterdam (1950).

9) Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing, Cleveland (1962).

10) J. Wilks : The Properties of Liquid and Solid Helium, Oxford (1967).

11) D. E. Gray 編 : American Institute of Physics Handbook, McGraw-Hill, New York (1963).

12) H. Kamerlingh Onnes : Comun. Phys. Lab. Univ. Leiden, No. 108 (1908).

13) E. C. Svensson, V. F. Sears, A. D. B. Woods and P. Martel : Phys. Rev., **B21**, 3638 (1980).

14) J. S. Dugdale and F. E. Simon : Proc. Roy. Soc., **A218**, 291 (1953).

15) H. A. Kierstead : Phys. Rev., **A3**, 329 (1971), **A7**, 242 (1973).

16) E. R. Grilly and R. L. Mills : Ann. Phys. (N. Y.), **18**, 250 (1962).

17) E. C. Kerr and R. D. Taylor : Ann. Phys. (N. Y.), **26**, 292 (1964).

18) R. K. Crawford : Rare Gas Solids II, M. L. Klein and J. A. Venables 編, Academic Press, London (1977).

19) V. M. Cheng, R. K. Crawford and W. B. Daniels : Phys. Letters, **43A**, 109 (1973).

20) D. A. Benson : Ph. D. thesis, Princeton University (unpublished) (1968).

21) M. S. Anderson and C. A. Swenson : J. Phys. Chem. Sol., **36**, 145 (1975).

22) R. K. Teague and C. J. Pings : J. Chem. Phys., **48**, 4973 (1968).

23) H. H. Chen, R. A. Aziz and C. C. Lim : Can. J. Phys. **49**, 1569 (1971).

24) 松原武生編：岩波講座 現代物理学の基礎（第二版）6 物性 I，岩波書店 (1978).

25) M. L. Klein and T. R. Koehler : Rare Gas Solids I, M. L. Klein and J. A. Venables 編, Academic Press, London (1976).

26) L. Finegold and N. E. Phillips : Phys. Rev., **177**, 1383 (1969).

27) G. Ahlers : Phys. Rev., **A2**, 1505 (1970).

28) D. O. Edwards and R. C. Pandorf : Phys. Rev., **140**, A816 (1965).

29) V. J. Minkiewicz, T. A. Kitchens, F. P. Lipschultz, R. Nathans and G. Shirane : Phys. Rev., **174**, 267 (1968).

30) R. A. Reese, S. K. Shinha, T. O. Brun and C. R. Tilford : Phys. Rev., **A3**, 1688 (1971).

31) O. V. Lounasmaa : Experimental Principles and Methods Below 1K, Academic Press, London (1974).

32) B. Wallace, Jr. and H. Meyer : Phys. Rev., **A2**, 1563, 1610 (1970).

33) J. P. Franck : Phys. Rev. Letters, **7**, 435 (1961).

34) G. C. Straty and E. D. Adams : Phys. Rev., **150**, 123 (1966).

35) R. L. Mills, E. R. Grilly and S. G. Sydoriak : Ann. Phys. (N.Y.), **12**, 41 (1961).

36) A. C. Anderson, W. Reese and J. C. Wheatley : Phys. Rev., **130**, 1644 (1963).

37) J. C. Wheatley : Rev. Mod. Phys., **47**, 415 (1975).

38) D. F. Brewer and J. R. G. Keyston : Nature, **191**, 1261 (1961).

39) T. A. Alvesalo, T. Haavasoja, M. T. Manninen and A. T. Soinne : Phys. Rev. Letters, **44**, 1076 (1980).

40) E. C. Kerr : Proc. Fifth Int. Conf. Low Temp. Phys. and Chem., Madison,

p. 158 (1957).

41) K. W. Taconis and R. de Bruyn Ouboter : Prog. in Low Temp. Phys., **4**, 38 (1964).

42) H. S. Sommers, W. E. Keller and J. G. Dash : Phys. Rev., **91**, 489 (1953), **92**, 1345 (1953).

43) P. Seligmann, D. O. Edwards, R. E. Sarwinski and J. T. Tough : Phys. Rev., **181**, 415 (1969).

44) S. G. Sydoriak and T. R. Roberts : Phys. Rev., **118**, 901 (1960).

45) D. O. Edwards, D. F. Brewer, P. Seligman, M. Skertic and M. Yaqub : Phys. Rev. Letters, **15**, 773 (1965).

46) R. de Bruyn Ouboter, K. W. Taconis, C. le Pair and J.J.M. Beenakker : Physica, **26**, 853 (1960).

47) D. F. Brewer and J. R. G. Keyston : Phys. Letters, **1**, 5 (1962).

48) E. H. Graf, D. M. Lee and J. D. Reppy : Phys. Rev. Letters, **19**, 417 (1967).

49) A. Y. Khinchin (G. Gamow 英訳) : Mathematical Foundations of Statistical Mechanics, Dover, New York (1949).

50) 戸田盛和, 久保亮五編：岩波講座　現代物理学の基礎　6　統計物理学, 岩波書店 (1972).

51) A. Y. Khinchin (I. Shapiro 英訳) : Mathematical Foundations of Quantum Statistics, Graylock Press, Albany (1960).

52) J. M. Ziman : Electrons and Phonons, Oxford (1962).

53) D. J. Sandiford and H. A. Fairbank : Phys. Rev., **162**, 192 (1967).

54) C. Kittel : Introduction to Solid State Physics (第三版), John Wiley, New York (1967).

55) W. R. Abel, A. C. Anderson, W. C. Black and J. C. Wheatley : Phys. Rev., **147**, 111 (1966).

56) W. E. Keller : Helium-3 and Helium-4, Plenum Press, New York (1969).

57) K. R. Atkins : Liquid Helium, Cambridge (1959).

58) B. N. Brockhouse, T. Arase, G. Caglioti, K. R. Rao and A. D. B. Woods : Phys. Rev., **128**, 1099 (1962).

59) W. P. Halperin, C. N. Archie, F. B. Rasmussen, R. A. Buhrman and R. C. Richardson : Phys. Rev. Letters, **32**, 927 (1974).

60) B. Bleaney : Proc. Roy. Soc., **A204**, 203 (1951).

61) J. M. Daniels and N. Kurti : Proc. Roy. Soc., **A221**, 243 (1954).

62) G. J. Ehnholm, J. P. Ekström, J. F. Jacquinot, M. T. Loponen, O. V. Lounasmaa and J. K. Soini : Phys. Rev. Letters, **42**, 1702 (1979).

63) K. Ono, S. Kobayasi, M. Shinohara, K. Asahi, H. Ishimoto, N. Nishida, M. Imaizumi, A. Nakaizumi, J. Ray, Y. Iseki, S. Takayanagi, K. Terui and T. Sugawara : J. Low Temp. Phys., **38**, 737 (1980).

64) R. M. Mueller, C. Buchal, H. R. Folle, M. Kubota and F. Pobell : Phys. Letters, **75A**, 164 (1980).

65) 西島和彦：物理学の廻廊　力学系と自然法則，産業図書 (1978).

66) スリクター (増田義賀，雑賀亜幌訳)：磁気共鳴の原理，岩波書店 (1965).

67) C. A. Swenson : Rare Gas Solids II[18].

68) H. R. Glyde : Rare Gas Solids I[25].

69) B. M. Powell and G. Dolling : Rare Gas Solids II[18].

70) P. Korpiun and E. Lüscher : Rare Gas Solids II[18]

索　引

さ 行

た　行

な　行

は　行

ま　行

や　行

ら　行

＜著者略歴＞

和田　靖（わだ やすし）

1954 年　東京大学理学部卒業
1959 年　東京教育大学大学院博士課程修了（理学博士）
　　　　東京大学理学部助手
1965 年　東京大学理学部講師
1967 年　東京大学理学部助教授
1979 年　東京大学理学部教授
　　　　現在にいたる

物理学の廻廊
マクロな系と統計法則　　定価 2000 円

昭和 56 年 1 月 29 日　初　版

著　者　和　田　靖
発行者　森　田　勝　久
発行所　産業図書株式会社
東京都千代田区外神田 1-4-21
郵便番号 101-91
電　話　東京（253）7821（代）
振替口座　東京 2-2 7 7 2 4 番

壮光舎印刷・昇栄社製本

「物理学の廻廊」刊行によせて

高校の物理を一通り学んだ者が更に深く物理を勉強しようとする場合に色々な選択がありうる．通俗的な解説書により大要を摑もうとするのも一方法であり，また正統的な教科書により勉強するのも一方法である．しかしながら前者にあっては，靴を隔てて痒きを掻くの感がしないでもない．すなわち肝心の本体の周りでどうどう巡りをしていていつまで経っても本当にわかったような気がしないという焦躁感にかられることがある．これは数理科学である物理学を数式抜きで理解しようとするところにその原因があるのではなかろうか．高校の物理以上のことを理解しようという意欲のある者にとっては，初等的な数式による記述はかえって理解を深めるための助けになるのではないだろうか．また後者の正統的な教科書で学ぶ方法は最善かもしれないが，通常この方法では，力学・電磁気学等の各分野をそれぞれ初めから勉強し直す．

しかし高校で一応勉強した者にとっては繰返しが多過ぎるのではないかと思われる．高校の物理と比較すると，本質的なことは変わらないのに用いられている数学的表現のみが高度になっているという場合が多い．

高校の数学では微積分を習うのに，高校の物理では不思議なことに微積分が使われていないので，一つの方程式から出て来る結果をばらばらに暗記しなければならないことがよくある．そもそも微積分は物理との関連において発達した数学の分野であることを考慮すると，この制限はいかにも不自然である．実際に高校以上の物理を学ぶのに必要な数学は，少数の例外を除いては高校で習う数学だけでほとんど十分なのである．

そこで本シリーズにおいては，高校で習った物理と数学の知識に基づいて色々な分野の関連を考え，あまり狭い枠組にとらわれずに物理学を概観することを試みた．また一冊一冊が小冊子であるので，すべての分野を詳細に，百科辞典式に記述することは初めから考えず，最重要綱目としてすべての分野に共通な概念に重点を置くという方針を採った．

このようなもくろみが成功するかどうかはわからないが，このような考え方が少しでも読者のお役に立てば幸いである．

西 島 和 彦